N° d'ordre : 159

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques HOUSTY

1re Thèse - Structures cristallines des diacides aliphatiques saturés à chaîne normale.

2e Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 8 janvier 1966 devant la Commission d'Examen

MM. R. GAY, professeur.....	*Président*
J. WYART, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne.....	*Examinateurs*
A. PACAULT, membre correspondant de l'Institut, professeur.....	
R. LALANDE, professeur.....	
J. CLASTRE, professeur.....	

— 1966 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549617_0005

UNIVERSITEITS... LEIDEN

N° d'ordre : 159

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques HOUSTY

1re Thèse - Structures cristallines des diacides aliphatiques saturés à chaîne normale.

2e Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 8 janvier 1966 devant la Commission d'Examen

MM. R. GAY, professeur.....	*Président*
J. WYART, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne.....	*Examinateurs*
A. PACAULT, membre correspondant de l'Institut, professeur.....	
R. LALANDE, professeur.....	
J. CLASTRE, professeur.....	

— 1966 —

Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

-:-

-:-:-

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de Caen
M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. QUELET	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

Professeurs

M. DANGEARD	Botanique
M. GENEVOIS	Chimie biologique et Phys. Vég.
M. MILLOUX	Calcul Infinitésimal
M. CAU	Physique expérimentale
M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Minéralogie
M. PACAULT	Chimie Physique
M. SCHOELLER	Géologie
M. DAVID	Biologie Végétale
M. COLMEZ	Méthodes Mathématiques de la Physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique
M. HAGET	Zoologie Expérimentale
M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie Minérale
M. ALLARD	Chimie
M. CREAC'H	Biologie animale S.P.C.N.
M. LOUDETTE	Mécanique Physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire

M. SECHET	Botanique
M. LAFARGUE	Physique - C.S.U. de Pau
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. EYME	Botanique
M. FRAINNET	Chimie Organique
M. RUAMPS	Physique Electronique
M. DESCHAMPS	Chimie - C.S.U. de Pau
M. HOARAU	Chimie Physique
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. MARCHAND	Chimie
M. GOTTIS	Géologie Dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CLASTRE	Cristallographie Physique
M. BLONDEL	Mathématiques
M. SOURISSEAU	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
M. MAYER	Physique - C.S.U. de Pau
Mle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mle LAFFITTE	Physique M.G.P.
M. ROCH	Physique
M. LOCHET	Physique
M. VALADE	Chimie Organique
M. VINDT	Biologie Végétale
M. REGNIER	Mathématiques
M. DESTRIAU	Chimie
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. CLIN	Géologie
M. BARAUD	Chimie Biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. SIMONOFF	Chimie Physique
M. BOTHOREL	Chimie
M. CHARRU	Physique M.P.C.
M. LASCOMBE	Chimie
M. N...	Calcul Infinitésimal

Maitre de conférences honoraire - M. DE PUYMALY

Maitre de conférences

M. BONASTRE	Chimie - C.S.U. de Pau
M. RIMPAULT	Mathématiques
M. BARETS	Biologie Animale
M. GROMB	Chimie - C.S.U. de Pau
M. METTETAL	Biologie Animale (détaché à la Fac. des Sciences du Maroc)
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. HARDY	Chimie
M. BERTHE	Mathématiques - C.S.U. de Pau
MmeVINH MAU	Physique Théorique
M. BOUSSEAU	Physique
M. RIBEREAU-GAYON P.	Chimie Organique
M. PINEAU	Chimie Minérale (dét.Fac.Sci.Maroc)
M. DUBOST	Physique - C.S.U. de Pau
M. DUPUY	Physique - C.S.U. de Pau
M. MENNRATH	Physique
M. LEVEQUE	Géologie Approfondie
M. ANDRE	Biologie Générale
Mme LELHMANN	Calcul des Probabilités

Conseiller Administratif - M. LLORENS.

A mes Maitres

Monsieur le Professeur GAY

Monsieur le Professeur CLASTRE

A ma Femme

A mes Parents

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie de la Faculté des Sciences de Bordeaux, Laboratoire dirigé par Monsieur le Professeur Gay. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer mon attachement et ma plus vive reconnaissance pour les encouragements et les conseils dont il n'a cessé de me faire bénéficier.

Qu'il me soit permis de témoigner ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Clastre qui me guida au cours de ce travail et dont l'aide précieuse et constante me fût d'un grand secours.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Wyart, Membre de l'Institut, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de venir juger ce travail.

Je voudrais également exprimer ma reconnaissance très respectueuse à Messieurs les Professeurs Pacault et Lalande pour s'être intéressé à mes travaux et avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

J'ai toujours trouvé auprès de mes camarades de laboratoire un concours précieux et une aide amicale. Que tous trouvent ici l'expression de mes remerciements sincères, en particulier M. Hospital pour sa collaboration efficace.

Je voudrais aussi profiter de l'occasion qui m'est donnée ici pour remercier Mme Joux ainsi que MM. Bouchet, Haget et Moineau, qui ont très habilement contribué à l'éllaboration de ce manuel.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE

DETERMINATION DES STRUCTURES CRISTALLINES DES DIACIDES ALIPHATIQUES SATURES A CHAINE NORMALE.

- CHAPITRE I

PARTIE EXPERIMENTALE

1-1 Cristallisation

1-1-1 Techniques générales
1-1-2 Méthode de Bridgman appliquée aux échantillons cristallographiques.
1-1-2-1 Appareillage
1-1-2-2 Manipulation

1-2 Maille et Groupe spatial

1-3 Détermination des facteurs de structure expérimentaux

1-3-1 Intensités des taches de diffraction
1-3-2 Détermination des carrés des facteurs de structure

1-3-2-1 Facteur de Lorentz-Polarisation
1-3-2-2 Absorption

- CHAPITRE II

RECHERCHE ET AFFINEMENT DES STRUCTURES

1-1 Introduction

2-2 Fonction de Patterson

2-2-1 Rappels Théoriques
2-2-2 Résolution de la fonction de Patterson

2-2-2-1 Etude de la projection suivant l'axe 0y
2-2-2-2 Etude de la projection suivant l'axe 0x
2-2-2-3 Conclusions

2-3 Affinement des structures

2-3-1 Détermination d'un facteur d'échelle
2-3-2 Affinement des paramètres des atomes de carbone et d'oxygène
2-3-3 Introduction des atomes d'hydrogène

DEUXIEME PARTIE

DESCRIPTION DES STRUCTURES CRISTALLINES DES DIACIDES ALIPHATIQUES SATURES A CHAINE NORMALE.

- CHAPITRE I

STRUCTURES CRISTALLINES DES DIACIDES A NOMBRE PAIR DE CARBONES

1-1 Historique et Introduction

1-2 Résultats cristallographiques

1-2-1 Acide Adipique
- 1-2-1-1 Cristallisation
- 1-2-1-2 Maille et groupe spatial
- 1-2-1-3 Positions atomiques et écart type
- 1-2-1-4 Distances et angles
- 1-2-1-5 Agitation thermique anisotrope

1-2-2 Acide Subérique
- 1-2-2-1 Cristallisation
- 1-2-2-2 Maille et groupe spatial
- 1-2-2-3 Positions atomiques et écart type
- 1-2-2-4 Distances et angles
- 1-2-2-5 Agitation thermique anisotrope

1-2-3 Acide Sébacique
- 1-2-3-1 Cristallisation
- 1-2-3-2 Maille et groupe spatial
- 1-2-3-3 Positions atomiques et écart type
- 1-2-3-4 Distances et angles
- 1-2-3-5 Agitation thermique anisotrope

1-2-4 Acide Dodécanedioique
- 1-2-4-1 Cristallisation
- 1-2-4-2 Maille et groupe spatial
- 1-2-4-3 Positions atomiques et écart type
- 1-2-4-4 Distances et angles
- 1-2-4-5 Agitation thermique anisotrope

- CHAPITRE II

STRUCTURES CRISTALLINES DES DIACIDES A NOMBRE IMPAIR DE CARBONES

2-1 Historique et Introduction

2-2 Polymorphisme

2-3 Résultats cristallographiques

2-3-1 Acide Pimélique
- 2-3-1-1 Cristallisation
- 2-3-1-2 Maille et groupe spatial
- 2-3-1-3 Positions atomiques et écart type
- 2-3-1-4 Distances et angles
- 2-3-1-5 Agitation thermique anisotrope

2-3-2 Acide Azélaique

2-3-2-1 Cristallisation
2-3-2-2 Maille et Groupe spatial
2-3-2-3 Positions atomiques et écart type
2-3-2-4 Distances et angles
2-3-2-5 Agitation thermique anisotrope

2-3-3 Acide Undécanedioique

2-3-3-1 Cristallisation
2-3-3-2 Maille et Groupe Spatial
2-3-3-3 Positions atomiques et écart type
2-3-3-4 Distances et angles
2-3-3-5 Agitation thermique anisotrope

2-3-4 Acide Brassylique

2-3-4-1 Cristallisation
2-3-4-2 Maille et Groupe Spatial
2-3-4-3 Positions atomiques et écart type
2-3-4-4 Distances et angles
2-3-4-5 Agitation thermique anisotrope

TROISIEME PARTIE

INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

- Chapitre I

RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE CRISTALLINE ET LES PARAMETRES DE LA MAILLE

1-1 Diacides pairs

1-1-1 Etude sur monocristal
1-1-2 Spectre de poudre

1-1-2-1 Introduction
1-1-2-2 Analyse des spectres

1-1-3 Conclusion

1-2 Diacides impairs

- CHAPITRE II

CONFIGURATION MOLECULAIRE

2-1 Influence des densités électroniques des hydrogènes sur la localisation des carbones

2-1-1 Introduction
2-1-2 Résultats numériques
2-1-3 Validité de nos observations
2-1-4 Conclusion

2-2 Agitation thermique anisotrope

2-2-1 Rappels
2-2-2 Diacides pairs

2-2-2-1 Erreurs de positions atomiques dues aux vibrations thermiques

2-2-3 Diacides impairs

2-3 Configuration moléculaire

2-3-1 Chaine carbonée

2-3-1-1 Longueurs et angles de liaisons
2-3-1-2 Planéité de la molécule

2-3-2 Groupement carboxylique

2-3-2-1 Diacides pairs
2-3-2-2 Diacides impairs
2-3-2-3 Conclusion

- CHAPITRE III

COHESION CRISTALLINE

3-1 Liaisons hydrogène

3-1-1 Longueur de la liaison hydrogène
3-1-2 Localisation de l'hydrogène de la liaison
3-1-3 Ponts carboxyliques

3-2 Liaisons intermoléculaires

3-2-1 Introduction
3-2-2 Constance de l'angle β de la maille
3-2-3 Liaisons de Van der Waals

3-2-3-1 Liaisons latérales entre les chaines
3-2-3-2 Liaisons verticales entre molécules superposées dans un même feuillet

3-2-4 Liaison et pivotement des groupements carboxyliques

3-2-4-1 Diacides pairs
3-2-4-2 Diacides impairs

3-2-5 Points de fusion des diacides

3-2-5-1 Le point de fusion d'un diacide pair est plus élevé que celui du diacide impair voisin
3-2-5-2 Le point de fusion décroit avec le nombre de carbones dans la série paire, tandis qu'il croit dans la série impaire.

CONCLUSIONS GENERALES

INTRODUCTION

La nécessité de considérer des familles de produits ayant des propriétés voisines, s'impose de plus en plus au cristallographe, pour essayer de relier de façon plus précise les caractéristiques structurales à des propriétés chimiques ou physico-chimiques. C'est pourquoi nous avons tenté dans ce travail, d'étudier une série aussi complète que possible : celle des diacides aliphatiques saturés à chaine normale.

Cette série présente une suite de structures semblables dans lesquelles les molécules, associées par liaison hydrogène forment de longs rubans parallèles. Les travaux antérieurs, peu nombreux et anciens, ne permettent pas d'avoir des renseignements suffisamment précis sur les positions atomiques et les longueurs de liaisons.

Ces composés contiennent une forte proportion d'atomes hydrogène associés à des atomes relativement légers d'un point de vue électronique. Il nous à paru intéressant de localiser ces hydrogènes et de préciser leurs rôles dans les liaisons hydrogène et dans l'association des chaines de molécules.

Notre exposé est divisé en trois parties principales :

I.- Détermination des structures cristallines.

II.- Description des structures cristallines.

III.- Interprétation et discussion des résultats.

PREMIERE PARTIE

DETERMINATION DES STRUCTURES CRISTALLINES DES DIACIDES ALIPHATIQUES SATURES A CHAINE NORMALE

CHAPITRE PREMIER

PARTIE EXPERIMENTALE

1-1 CRISTALLISATION -

1-1-1 TECHNIQUES GENERALES -

Les diacides sont d'une façon générale, difficiles à synthétiser et à isoler, aussi très souvent les produits vendus dans le commerce contiennent-ils de trop nombreuses impuretés. Avant tout essai de croissance nous les avons purifiés par cristallisations fractionnées successives en contrôlant par chromatographie en phase gazeuse la bonne qualité du produit obtenu.

Nous avons généralement utilisé les deux techniques classiques de cristallisation à partir d'une solution : évaporation à température constante et refroidissement très lent d'une solution saturée à chaud. Les solvants donnant les meilleurs résultats sont : les acides formique et acétique, l'alcool éthylique, le benzène, l'acétone, le dioxanne et l'eau; dans certains cas nous avons employé un mélange de ces produits.

Malgré la diversité des solvants choisis nous n'avons pu obtenir que de fines plaquettes très fragiles qu'il est difficile de manipuler et de tailler convenablement. C'est la raison pour laquelle nous avons adapté la technique de Bridgman (1925) à l'obtention d'un monocristal de faible section. Cette méthode ne peut être utilisée que pour des diacides stables pendant un séjour prolongé aux environs de la température de fusion.

1-1-2 METHODE DE BRIDGMAN APPLIQUEE AUX ECHANTILLONS CRISTALLOGRAPHIQUES -

1-1-2-1 Appareillage -

Cette méthode consiste à faire descendre dans l'axe d'un four vertical présentant un fort gradient de température, un tube de verre très fin de diamètre intérieur 0,5 mm contenant le produit fondu.

Le four (fig.1) est essentiellement constitué par deux tubes de pyrex concentriques portant les enroulements de chauffage. Pour augmenter l'inertie thermique du tube de verre dans lequel va se faire la cristallisation, on le place dans un capillaire à paroi épaisse. Lorsque l'équipage mobile ainsi constitué atteint une zone où la température du four est identique à la température de fusion du composé, on voit apparaitre un interface solide-liquide. Le produit qui cristallise, lorsque cet interface "remonte" dans le tube, est non seulement purifié, mais quelquefois monocristallin.

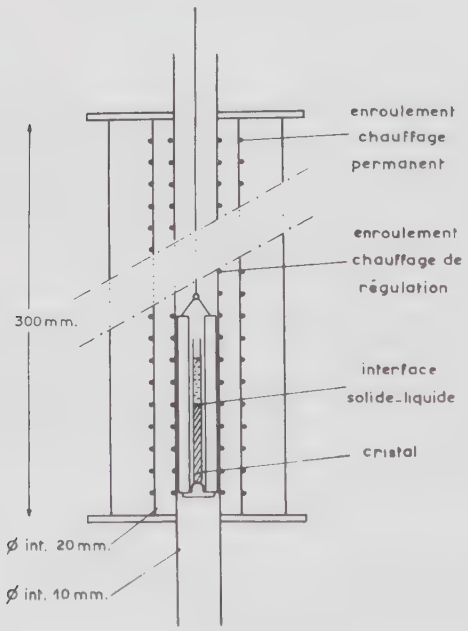


Figure 1 : Schéma du four

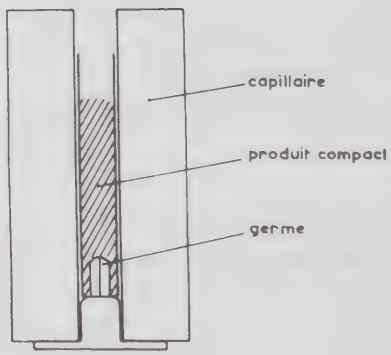


Figure 2 : Préparation de l'équipage mobile avant la cristallisation.

1-1-2-2 Manipulation -

On obtient ainsi très souvent des monocristaux cylindriques dont l'axe d'allongement - confondu avec l'axe du tube - ne correspond pas à une rangée principale du réseau cristallin. Pour éviter cet inconvénient il est nécessaire d'amorcer la cristallisation par un petit germe orienté et fixé au bas du tube. La figure 2 montre la façon dont il faut préparer le tube avant de commencer la manipulation. Tout d'abord nous allons faire remonter très lentement l'ensemble mobile vers les régions chaudes du four pour faire fondre le produit et amener l'interface solide-liquide au niveau du germe. A ce moment là nous inversons le sens de marche du moteur d'entrainement, le tube descend et la cristallisation commence, guidée par le germe.

Nous avons employé cette technique pour obtenir des cristaux d'acide sébacique et azélaique. Ces produits étant de très mauvais conducteurs thermiques, nous avons opéré avec des vitesses de descente de l'ordre de 0,5 mm par heure.

1-2 MAILLE ET GROUPE SPATIAL -

Nous avons déterminé les mailles des différents diacides par la méthode du cristal oscillant autour d'une rangée principale. Nous obtenons ainsi un diagramme simplifié sur lequel n'apparaissent que les tache d'une certaine portion de l'espace réciproque. Une construction géométrique à l'aide du réseau réciproque permet de prévoir les taches de diffraction qui se produisent. En déterminant judicieusement l'axe et l'amplitude de l'oscillation nous pouvons isoler sur le cliché des taches lointaines qui permettent d'obtenir les paramètres cristallins avec une bonne précision.

Les extinctions systématiques apparaissant sur les rétigrammes permettent d'identifier les groupes spatiaux. Lorsque la direction d'allongement du cristal est confondue avec l'axe 0y, on ne peut préciser la nature (hélicoidale ou non) de l'axe binaire. Il est possible de lever cette indétermination en considérant les clichés donnés par un cristal allongé suivant une autre direction principale.

1-3 DETERMINATION DES FACTEURS DE STRUCTURE EXPERIMENTAUX -

1-3-1 INTENSITE DES TACHES DE DIFFRACTION -

Les clichés servant à déterminer les facteurs de structure expérimentaux sont obtenus sur un rétigraphe. Cet appareil permet de photographier l'espace réciproque plan par plan et donne des taches de diffraction de forme identique, de plus un dispositif intégrant les rend homogènes. L'intensité de ces taches est estimée par comparaison visuelle avec les taches étalons d'une échelle d'intensité. Celles-ci ont sensiblement même forme que les taches de diffraction, ce qui permet une mesure facile et précise. Les densités de l'échelle variant en progression arithmétique, les intensités varient en progression géométrique suivant la formule :

$$I_{mes} = r^{d}$$

avec r = raison géométrique de l'échelle ($r = 1,2$)
d = degré de noircissement
I_{mes} = intensité correspondante

Pour mesurer son degré de noircissement chaque tache de diffraction doit être placée entre deux taches d et (d + 1) de l'échelle, l'une plus claire, l'autre plus sombre. L'oeil ne mesure avec précision le coefficient d que dans des régions de noircissement moyen; aussi, avons nous joué sur le temps d'exposition des rétigrammes pour amener le degré de noircissement de chaque tache dans la région la plus sensible à l'oeil. De ce fait les taches intenses sont mesurées sur les clichés de temps de pose court, tandis que les taches faibles sont mesurées sur les clichés de temps de pose long. Ainsi, on peut apprécier correctement le noircissement d'une même tache sur plusieurs clichés successifs ce qui permet un bon réajustement des différents clichés à une échelle commune.

1-3-2 DETERMINATION DES CARRES DES FACTEURS DE STRUCTURE -

A partir des intensités mesurées nous calculons les carrés des facteurs de structure correspondants en les corrigeant du facteur de Lorentz polarisation (LP) et du facteur de transmission A suivant la formule :

$$|F(hkl)_o|^2 = \frac{1}{A.LP} I_{mes}$$

1-3-2-1 Facteur de Lorentz polarisation -

C'est un facteur purement géométrique qui dépend uniquement de l'incidence sous laquelle, dans l'espace réciproque, une tache aborde la sphère de réflexion. Pour appliquer cette correction nous avons utilisé les abaques calculées spécialement pour les conditions de fonctionnement du rétigraphe (Gay, 1954).

1-3-2-2 Absorption -

Le facteur de transmission A d'un cristal est donné par la formule :

$$A = \exp\left|-(\frac{\mu}{\rho})\rho.e\right|$$

dans laquelle :

$(\frac{\mu}{\rho})$ est le coefficient d'absorption de la densité

ρ la densité

e l'épaisseur traversée

Pour un composé de plusieurs éléments différents, l'absorption totale est la somme des absorptions dûes à chaque élément. Nous allons la calculer pour l'acide sébacique de formule C(10) O(4) H(18) et de masse moléculaire M = 202 :

$$\frac{\mu}{\rho} = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_C \frac{m_C}{M} + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_O \frac{m_O}{M} + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_H \frac{m_H}{M}$$

$$= \frac{4,52 \times 120}{202} + \frac{11,16 \times 64}{202} + \frac{0,48 \times 18}{202}$$

$$\frac{\mu}{\rho} = 6,3$$

Pour un cristal cylindrique de rayon r, les tables internationales donnent en fonction de l'angle de Bragg les valeurs du coefficient A. Nous calculons pour chaque plan réciproque l'épaisseur de cristal traversée e

$$e = \frac{2\,r}{\cos \alpha}$$

r = rayon du cristal, dans notre cas r = 0,02cm
α = angle d'incidence des Rayons X

Plan	e	$\theta = 0°$	$\theta = 25°$	$\theta = 45°$	$\theta = 75°$
0	0,043	A = 0,763	A = 0,763	A = 0,769	A = 0,772
2	0,040	0,780	0,780	0,782	0,784
4	0,041	0,780	0,780	0,782	0,784
6	0,045	0,746	0,746	0,751	0,751
8	0,050	0,735	0,740	0,740	0,746

La variation d'absorption pour une épaisseur donnée est inférieure à 5 % , nous pouvons la négliger devant les erreurs de mesures, qui sont du même ordre de grandeur.

CHAPITRE II

RECHERCHE ET AFFINEMENT DES STRUCTURES

2-1 INTRODUCTION -

Une structure atomique peut être représentée en chaque point (xyz) d'un cristal par une densité électronique $\rho(xyz)$. La recherche de la structure consiste à déterminer la répartition de cette densité $\rho(xyz)$ à l'intérieur de l'unité de volume du cristal : la maille cristalline.

On sait d'autre part, que la diffraction par un cristal d'un faisceau monochromatique de Rayons X donne des réflexions dont l'amplitude, proportionnelle au nombre d'électrons diffusants, s'exprime sous la forme d'une transformée de Fourier :

$$F_{(hkl)} = v_o \int_x \int_y \int_z (xyz) \exp\left|i2\pi(hx+ky+lz)\right| dxdydz \quad (1)$$

On désigne ces amplitudes F(hkl) sous le nom de facteurs de structure.

Théoriquement, déterminer une structure, revient à effectuer la transformée de Fourier :

$$\rho_{(xyz)} = \frac{1}{v_o} \sum_h \sum_k \sum_l F_{(hkl)} \cdot \exp\left|-i2\pi(hx+ky+lz)\right| \qquad (2)$$

Dans le cas de structures centrosymétriques cette expression se simplifie car seuls existent les termes réels, la phase des facteurs de structure étant 0 ou π.

On écrit alors :

$$\rho_{(xyz)} = \frac{1}{v_o} \sum_h \sum_k \sum_l F_{(hkl)} \cos 2\pi(hx+ky+lz) \qquad (3)$$

L'expérience permet d'atteindre les carrés des modules des facteurs de structure $|Fo(hkl)|^2$ à l'aide des intensités observées. Pour chaque tache (hkl) nous avons donc une indétermination de signe, ce qui ne permet pas d'effectuer directement la transformée de Fourier (3). Toutes les méthodes de recherches de structure tendent à lever cette indétermination.

2-2 FONCTION DE PATTERSON -

2-2-1 RAPPELS THEORIQUES -

C'est la transformée de Fourier des $|Fo(hkl)|^2$:

$$P_{(uvw)} = \frac{1}{v_o} \sum_h \sum_k \sum_l |Fo(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu+kv+lw)$$

La fonction de Patterson ne fait intervenir que les carrés des modules des facteurs de structure observés, valeurs toujours positives directement déduites des données expérimentales. Elle donne théoriquement toutes les distances interatomiques qui sont représentées par les distances à l'origine des pics (ou pseudo-atomes) de la fonction de Patterson. Cette fonction est difficilement interprêtable : d'une part, le nombre de pseudo-atomes créés est considérable : N(N-1), (N représentant le nombre d'atomes dans la maille), d'autre part, les pseudo-atomes sont à peu près deux fois plus volumineux que les atomes réels.

Pour pallier ces difficultés on peut ponctualiser partiellement la fonction de Patterson :

- En faisant intervenir le facteur de diffusion moyen :

$$f_i = \frac{nf_C + mf_O + pf_H}{N}$$

et en considérant alors la nouvelle fonction :

$$P_{(uvw)} = \frac{1}{v_o} \sum_h \sum_k \sum_l \frac{|Fo(hkl)|^2}{f_i} \cos 2\pi(hu+kv+lw)$$

Cette ponctualisation donne d'assez bons résultats pour des structures ne comportant que des atomes de densité électronique voisine.

- En considérant la fonction Q(uvw) (Clastre, 1956) :

$$Q_{(uvw)} = \frac{1}{v_o} \sum_h \sum_k \sum_l |Fo(hkl)| \cos 2\pi(hu+kv+lw)$$

Tous les coefficients de cette série de Fourier sont positifs, cette fonction est donc proche de la fonction de Patterson. On peut remarquer que, quelle que soit la structure, l'analogie entre les fonctions P(uvw) et Q(uvw) est frappante. La fonction Q(uvw) présente les mêmes pics que la fonction de Patterson, mais avec plus de netteté.

2-2-2 RESOLUTION DE LA FONCTION DE PATTERSON -

Tous les renseignements que les Rayons X sont capables de donner sur la structure étant contenus dans la fonction de Patterson, nous allons donc essayer de la résoudre. Pour cela nous utilisons les transformées à deux dimensions obtenues au moyen du photosommateur de Von Eller (1955).

Dans notre cas les molécules se présentent sous forme de chaines "accrochées" bout à bout par les liaisons hydrogènes. Cette particularité structurale permet de tirer de la fonction de Patterson suffisamment de renseignements pour établir une hypothèse de départ tout à fait valable.

Les documents nécessaires à cette partie de l'exposé vont être empruntés à l'acide pimélique (C7). Cet acide présente l'avantage, sur les autres termes de la série, de posséder des paramètres cristallins permettant d'obtenir des clichés dont les pseudo-atomes sont assez bien séparés. Pour l'étude de la fonction de Patterson nous ne considèrerons que la chaine des carbones, les atomes d'oxygène n'ayant qu'une faible contribution à la position et à l'intensité des pseudo-atomes.

2-2-2-1 Etude de la projection suivant l'axe 0y -

Cette projection présente un aspect frangé (fig.3), les franges parallèles à l'axe 0z sont espacées d'une période entière suivant 0x. Nous pouvons en conclure que dans la maille les molécules sont parallèles à l'axe 0z et distantes d'une période "a" dans la direction 0x.

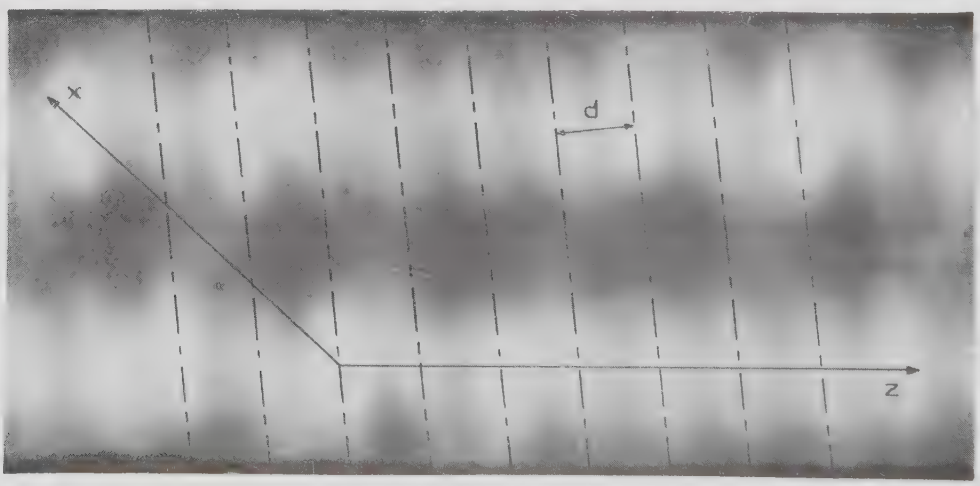


Figure 3 :
Projection de la fonction de Patterson suivant l'axe 0y.

La répartition des éléments de symétrie du groupe $P2_1/c$ (fig.4) ne permet une telle disposition que si la molécule est placée sur les niveaux 0 ou 1/2 suivant 0x. (Ces deux positions étant équivalentes).

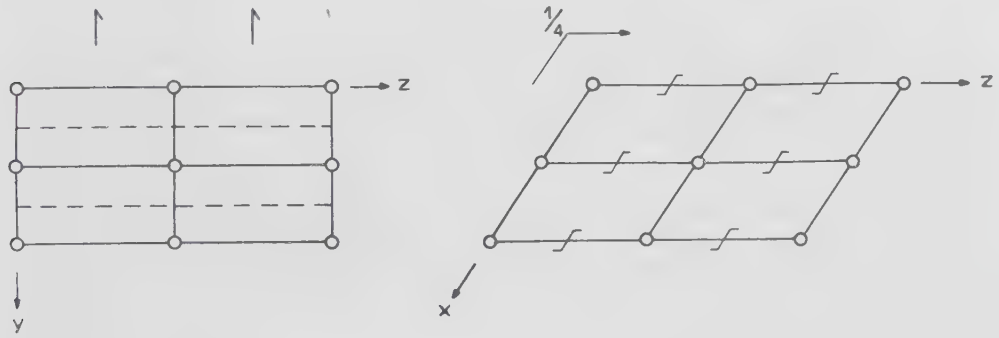


Figure 4 : Eléments de symétrie du groupe $P2_1/c$

Les pseudo-atomes se placent périodiquement le long de l'axe 0z, cette répartition correspond aux vecteurs $(\vec{Ci}-\vec{Cj})$ existant dans une molécule. On peut facilement s'en rendre compte en construisant géométriquement la distribution de Patterson dans la molécule (fig.5).

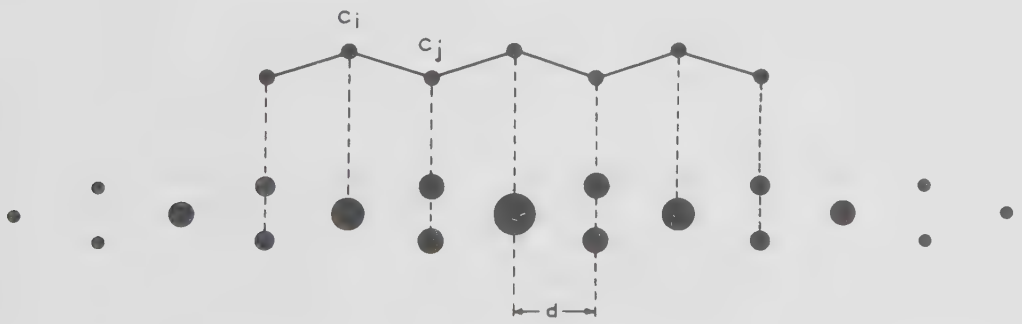


Figure 5 : Distribution schématique du "Patterson moléculaire"

Désignons par "d" la valeur de la distance entre les centres de deux pseudo-atomes successifs. Si le plan de la molécule est perpendiculaire au plan de projection nous pouvons calculer une valeur théorique de "d" :

$$d_{th} = 1,54.\sin \frac{109°28'}{2}$$

$$d_{th} = 1,251 \text{ Å}$$

Nous déterminons graphiquement sur la fonction de Patterson une valeur $d_{mes} = 1,248$ Å. Les deux valeurs étant sensiblement identiques nous pouvons, en première approximation, considérer que la molécule est située dans le plan perpendiculaire au plan x0z.

2-2-2-2 Etude de la projection suivant l'axe 0x -

Nous construisons géométriquement la distribution de Patterson de la molécule comme dans le cas précédent, mais en plaçant la molécule parallèlement au plan y0z. A l'aide de cette distribution, appelée "Patterson moléculaire", nous allons interprêter la fonction de Patterson de cette projection.

- L'alignement des franges principales confirme la direction d'allongement de la molécule suivant 0z.

- Cette projection est caractérisée par les éléments de symétrie du groupe plan Pgg. Nous devons donc retrouver sur la fonction de Patterson correspondante la même distribution des pseudo-atomes moléculaires autour des pics qui représentent les translations de molécule à molécule parallèlement à 0y et à 0z. Sur la figure 6 chaque Patterson moléculaire est schématisée par son centre désigné par le symbole P.M.

La position P.My correspond à la translation suivant 0y de période b/2, tandis que la position P.Mz correspond à la translation suivant 0z de période c/2 mais décallée de 1/4 de période suivant 0y. Une telle disposition n'est possible que si la molécule est placée autour du niveau 1/8 en "y".

De plus nous pouvons remarquer que le pic central de P.My est peu étalé parallèlement à 0z ce qui montre que la chaine carbonée est presque symétrique par rapport à l'axe hélicoïdal.

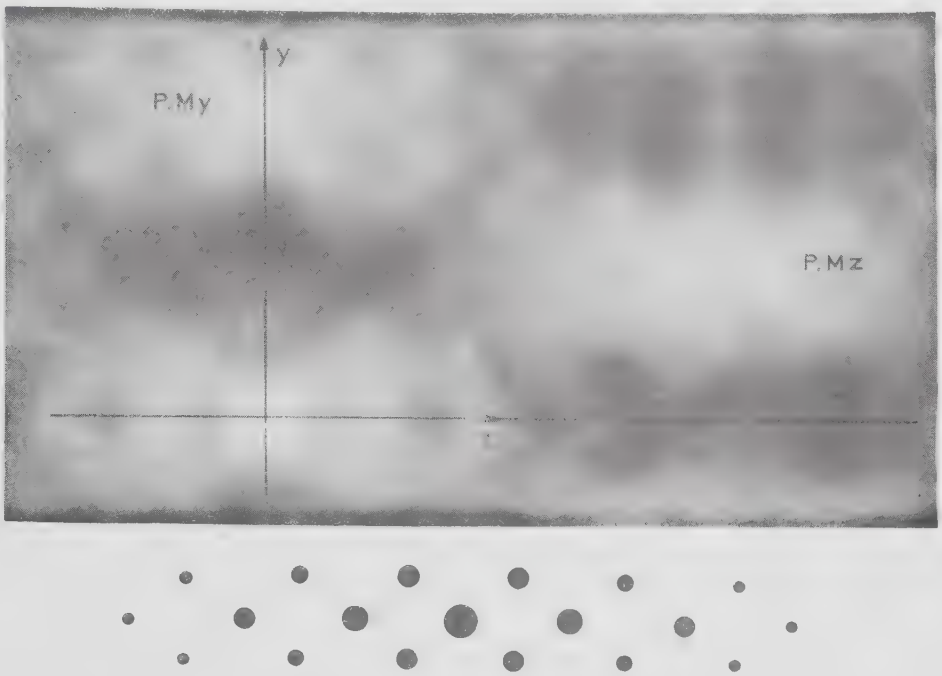


Figure 6 :
Projection de la fonction de Patterson suivant l'axe 0x et distribution schématique du "Patterson moléculaire".

2-2-2-3 Conclusions -

Nous pouvons maintenant placer les chaines de carbones dans la maille cristalline :

Elles sont parallèles à 0z, et situées sur les niveaux 1/2 en x et 1/8 en y. De plus l'atome central - C4 pour l'acide pimélique - est sensiblement placé sur l'axe hélicoïdal.

2-3 AFFINEMENT DES STRUCTURES -

L'analyse de la fonction de Patterson a permis d'établir une hypothèse de départ de la structure, nous allons en effectuer l'affinement.

Affiner une structure consiste à rendre minimum par la méthode des moindres carrés, l'expression :

$$M = \sum_{n} |(kFo-Fc)|^2$$

n = nombre de réflexions
k = facteur d'échelle
Fo est le facteur de structure observé
Fc le facteur de structure calculé

Le facteur de structure calculé dépend des paramètres de positions atomiques (x_i), du facteur d'échelle k et des agitations thermiques de chaque atome. Il convient donc de déterminer, par la méthode des moindres carrés, les valeurs les plus probables de ces variables rendant l'expression M minimum.

Nous possédons au laboratoire une série de programmes pour ordinateur IBM 1620 permettant d'effectuer ces calculs. L'affinement d'une structure se fait en utilisant successivement trois programmes différents pour chaque groupe spatial :

- Programme permettant d'affiner les paramètres des positions atomiques et de déterminer une agitation thermique moyenne (B.M.)

- Programme poursuivant l'affinement des positions, mais donnant à chaque atome un coefficient d'agitation thermique isotrope et indépendant (B.I.).

- Programme permettant de calculer pour certains atomes une agitation thermique anisotrope (B.A.), alors que d'autres atomes continueront à être calculés avec une agitation thermique isotrope. Ce programme peut aussi affiner sur les positions atomiques (Bouzon 1965).

Pour rendre très souple l'utilisation de ces programmes de calcul nous avons à notre disposition quatre clés de test sur le pupitre de l'ordinateur. De plus, pour chaque atome nous pouvons agir sur quatre indicateurs d'affinement : les trois premiers portent sur les paramètres de position xyz et le dernier sur le paramètre d'agitation thermique. Si un indicateur est nul, on n'affine pas sur la variable correspondante, s'il est égal à "1", l'affinement se fait normalement. Nous pouvons "bloquer" ainsi les positions atomiques et n'affiner que sur les agitations thermiques, ou vice versa.

2-3-1 DETERMINATION D'UN FACTEUR D'ECHELLE -

Les clichés de diffraction obtenus sur le rétigraphe sont photographiés plan par plan. Malgré les précautions prises au développement, deux taches ayant théoriquement une intensité identique sur deux plans différents, n'auront pas le même noircissement. La numérotation des taches de l'échelle d'intensité est arbitraire, le zéro n'étant pas défini; de plus en mesurant les intensités des taches on peut faire une erreur systématique d'interprêtation. Pour toutes ces raisons nous effectuons un premier calcul des facteurs de structure pour déterminer le coefficient d'échelle k_p de chaque plan réciproque :

$$k_p = \frac{\sum |Fc|}{\sum |Fo|}$$

Les valeurs de k_p ainsi déterminées oscillent autour d'une valeur moyenne. Dans tout ce qui va suivre les facteurs de structure observés seront systématiquement multipliés par le facteur d'échelle pour les rendre directement comparables aux facteurs de structure calculés.

Les cristallographes utilisent un coefficient numérique "R" appelé facteur de reliabilité qui permet de suivre l'affinement d'une structure :

$$R = \frac{\sum \left[|kFo| - |Fc| \right]}{\sum |kFo|}$$

Il est de l'ordre de 30 à 50 % pour le premier calcul puis décroit au cours de l'affinement jusqu'aux environs de 10 % dans le cas des diacides étudiés.

2-3-2 AFFINEMENT DES PARAMETRES DES ATOMES DE CARBONE ET D'OXYGENE -

Pendant les premiers cycles de calcul nous déterminons la position la plus probable des atomes de carbone et d'oxygène en faisant porter l'affinement sur les coordonnées x(j), y(j), z(j); puis, lorsque ces atomes sont correctement fixés nous précisons l'agitation thermique isotrope pour chaque atome. A ce stade de l'affinement la valeur du coefficient R est comprise entre 14 et 19 % suivant les diacides; nous calculons alors une fonction différence au moyen du photosommateur de Von Eller (1951). On constate toujours un défaut important d'agitation thermique autour des atomes d'oxygène, montrant que ces atomes doivent avoir une agitation anisotrope importante.

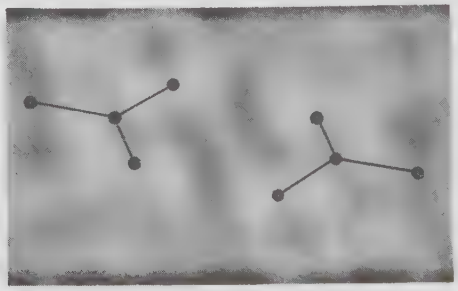


Figure 7 : Agitation thermique anisotrope des atomes d'oxygène.

Nous allons déterminer les coefficients de l'ellipsoïde caractérisant cette agitation thermique. Cette correction entraine une baisse sensible du coefficient de reliabilité qui prend des valeurs comprises entre 12 et 16 % .

2-3-3 INTRODUCTION DES ATOMES D'HYDROGENE -

Les paramètres de position sont maintenant pratiquement fixés et l'agitation thermique est correcte, mais une nouvelle fonction différence montre, pour tous les diacides, de part et d'autre de chaque atome de carbone un excès important de densité électronique : (fig.8).

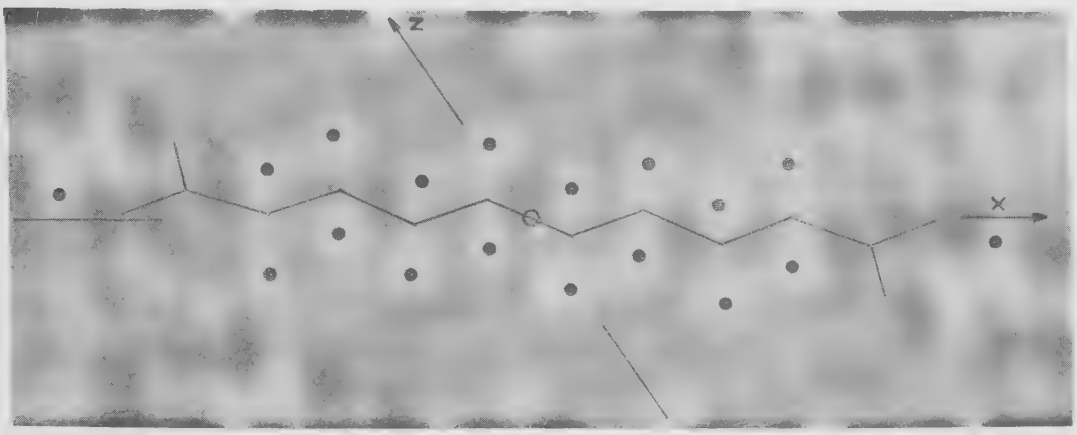


Figure 8 :
Acide sébacique : Fonction différence partielle montrant la position des atomes d'hydrogène.

Dans les diacides la contribution électronique des atomes d'hydrogène est importante, elle représente 13 % de la contribution totale pour l'acide adipique C(6)O(4)H(10) et augmente régulièrement jusqu'à 18 % pour l'acide brassylique C(13)O(4)H(24). Il semble normal d'attribuer cet excès de densité électronique voisin des atomes de carbone, à la présence des hydrogènes. Nous allons donc introduire leur contribution dans les calculs des facteurs de structure. Il apparait aussi entre les deux atomes d'oxygène de deux molécules voisines un amas électronique que nous attribuons à l'hydrogène de la liaison, ceci est beaucoup plus net pour les diacides pairs que pour les impairs.

Nous allons effectuer plusieurs cycles d'affinement en bloquant les atomes de carbone et d'oxygène et en attribuant à chaque atome d'hydrogène une agitation thermique relativement faible de façon à le ponctualiser légèrement pour ne pas répartir sa faible densité électronique dans un volume trop grand.

Les paramètres des atomes d'hydrogène se stabilisent assez bien (fig.9). Il est à noter que pour certains atomes les oscillations sont assez fortes pour la coordonnée y, ceci est dû à la valeur relativement faible du paramètre b comparativement aux autres grandeurs de la maille cristalline (pour les diacides impairs cette remarque reste valable, mais s'applique à la coordonnée x et au paramètre d de la maille). Quelquefois, l'oscillation prend une amplitude trop grande pouvant entrainer la "divergence" de la coordonnée, il faut alors intervenir dans l'affinement en donnant à cette coordonnée une valeur correspondant à la moyenne des amplitudes des oscillations.

Bien que les programmes permettent une automaticité totale, il faut cependant interprêter les résultats partiels pour pouvoir contrôler le bon avancement de l'affinement de la structure.

Les atomes d'hydrogène étant localisés, nous allons libérer les autres atomes de la molécule. On remarque alors, que les atomes de carbone se déplacent légèrement, comme s'ils avaient occupé jusque là une position leur permettant de compenser partiellement la contribution encore non calculée de l'hydrogène.

2-3-4 FIN D'AFFINEMENT -

Pour terminer l'affinement d'une structure nous appliquons à tous les atomes de carbone un coefficient d'agitation thermique anisotrope. Nous déterminons ainsi trois directions privilégiées d'agitation qui correspondent aux trois axes principaux d'un ellipsoide. Nous pouvons représenter l'agitation thermique dans le plan moyen de la molécule, nous constatons que la direction de plus grande agitation est perpendiculaire au plan de la chaine carbonée.

Nous effectuons alors un cycle supplémentaire d'affinement sur les positions des atomes de carbone et d'oxygène pour juger de l'influence de l'agitation anisotrope sur les positions moyennes de ces atomes : aucun déplacement appréciable ne se produit.

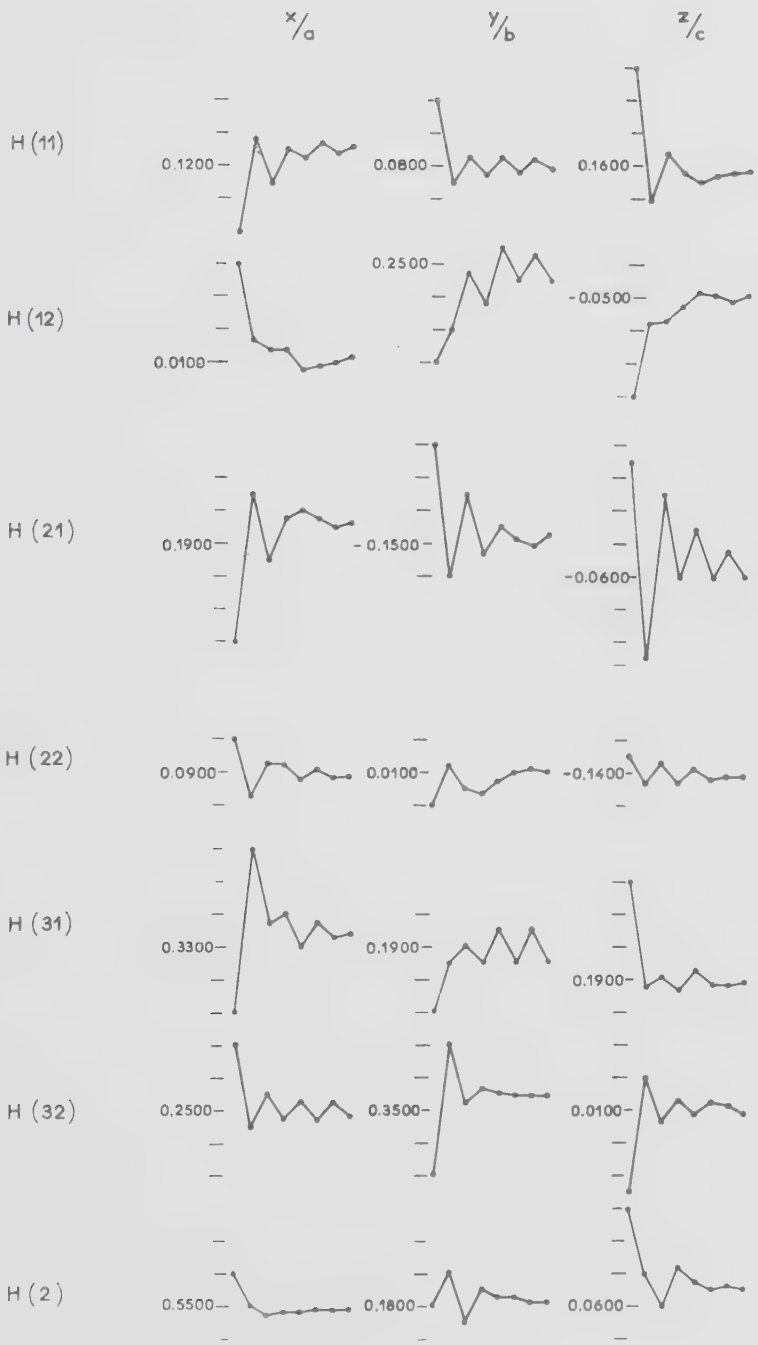


Figure 9 :
Acide subérique : Variation des paramètres des atomes d'hydrogène .

La détermination de la structure est terminée, le facteur de reliabilité atteint maintenant des valeurs de l'ordre de 10 %.

	Nombre de plans réflecteurs	R
ADIPIQUE C_6	378	0,087
PIMELIQUE C_7	730	0,095
SUBERIQUE C_8	431	0,085
AZELAIQUE C_9	857	0,110
SEBACIQUE C_{10}	558	0,103
UNDECANEDIOIQUE C_{11}	781	0,100
DODECANEDIOIQUE C_{12}	577	0,100
BRASSYLIQUE C_{13}	1030	0,088

DEUXIEME PARTIE

DESCRIPTION DES STRUCTURES CRISTALLINES DES DIACIDES ALIPHATIQUES SATURES A CHAINE NORMALE

CHAPITRE PREMIER

STRUCTURES CRISTALLINES DES DIACIDES A NOMBRE PAIR DE CARBONES

1-1 HISTORIQUE ET INTRODUCTION -

La série des diacides dicarboxyliques à nombre pair de carbones commence théoriquement par l'acide oxalique, mais ce composé de formule COOH-COOH ne peut être classé parmi les molécules en chaine, de plus sa maille orthorhombique et l'arrangement de ses molécules ne permettent pas de le ranger dans la même série cristallographique que les diacides à chaine plus longue (Caspari 1928, Hendricks 1935, Rieck 1944, Cock 1952).

L'acide succinique présente un polymorphisme avec point de transition au voisinage de 137°C (Dupré la Tour 1931). En 1944 Rieck en étudie la forme α triclinique stable à haute température. La forme β monoclinique stable à température ordinaire est bien connue des cristallographes (Miss Yardley 1924, Verweel 1938, Morrison 1949, Broadley 1959). D'après cette dernière publication les atomes d'hydrogène sont localisés et le facteur de reliabilité final est voisin de 12%; les chaines carbonées sont parallèles entre elles et allongées suivant l'axe Ox. Mais, par rapport aux termes supérieurs de la série, la maille est presque deux fois plus grande dans la direction Oy, ce qui entraine un arrangement des molécules différent de celui trouvé dans les diacides que nous étudions.

L'acide adipique est le premier terme de notre série, sa structure a été étudiée sur deux projections sans localiser les atomes d'hydrogène, le facteur de reliabilité restant élevé (Miss Gillavry 1941, Morrison 1949). De la même façon, Morrison en 1949 donne la structure de l'acide sébacique.

Le but de cette étude est de complèter les connaissances structurales sur cette série :

- En reprenant la structure des acides adipique et sébacique pour en améliorer la précision et localiser les atomes d'hydrogènes.

- En déterminant complètement la structure des acides subérique et dodécanedioïque.

Nous possèderons ainsi une série homogène s'étendant de l'acide adipique : $COOH-(CH2)_4-COOH$, à l'acide dodécanedioïque : $COOH-(CH2)_{10}-COOH$.

1-2 RESULTATS CRISTALLOGRAPHIQUES -

Ce chapitre, et le suivant sont destinés à contenir les sources d'informations cristallographiques nécessaires aux discussions intervenant dans la troisième partie de notre exposé. Aussi allons nous présenter nos résultats sous forme de tableaux de chiffres disposés suivant le même plan pour les différents corps étudiés.

1-2-1 ACIDE ADIPIQUE -

1-2-1-1 Cristallisation -

Nous avons procédé par évaporation lente à température constante (40°C) d'une solution d'acide adipique dans l'eau (Housty 1965).

1-2-1-2 Maille et Groupe spatial -

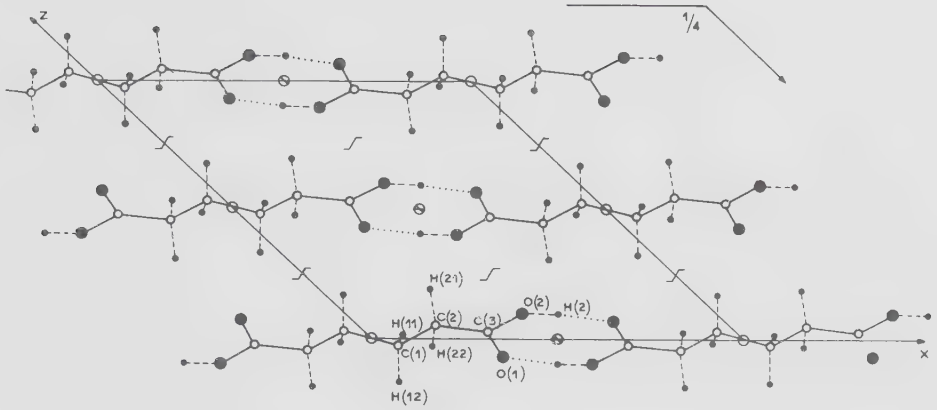
- Paramètres de la maille

  a = 10,01 ± 0,01 Å
  b = 5,15 ± 0,01 β = 136°45'
  c = 10,06 ± 0,01

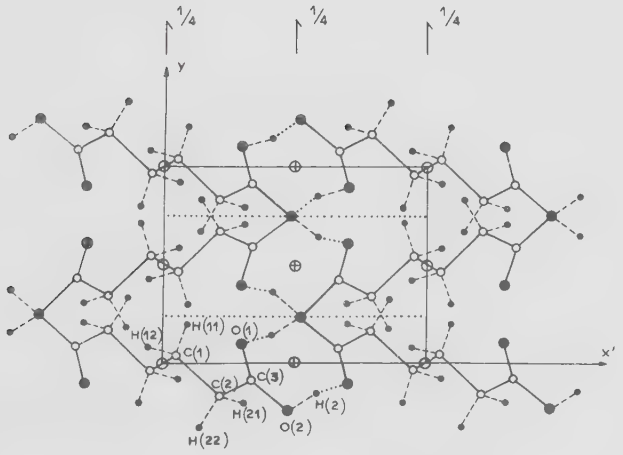
- Groupe spatial : $P2_{1/c}$ avec 2 molécules par maille
- Densité observée : 1,360
- Densité calculée : 1,355

1-2-1-3 Positions atomiques et écart type -

	x/a	σ/a	y/b	σ/b	z/c	σ/c
C(1)	0,0520	± 0,0005	0,0392	± 0,0013	-0,0252	± 0,0005
C(2)	0,2056	± 0,0005	-0,1624	± 0,0012	0,0493	± 0,0004
C(3)	0,3310	± 0,0004	-0,0907	± 0,0012	0,0236	± 0,0004
O(1)	0,2961	± 0,0004	0,1013	± 0,0008	-0,0707	± 0,0004
O(2)	0,4746	± 0,0003	-0,2450	± 0,0008	0,1023	± 0,0004
H(11)	0,090		0,205		0,010	
H(12)	-0,055		0,080		-0,175	
H(21)	0,300		-0,202		0,195	
H(22)	0,140		-0,325		-0,030	
H(2)	0,580		-0,150		0,100	



a - Projection suivant l'axe 0y



b - Projection suivant l'axe 0z

Figure 10 :

ACIDE ADIPIQUE : Projections de la structure

1-2-1-4 Distances et angles -

- Distances interatomiques

C(1')-C(1)	1,507 ± 0,014 Å	C(1)-H(11)	0,90 Å
C(1)-C(2)	1,524 ± 0,012	C(1)-H(12)	1,05
C(2)-C(3)	1,500 ± 0,012		
		C(2)-H(21)	1,00
C(3)-O(1)	1,231 ± 0,011	C(2)-H(22)	1,05
C(3)-O(2)	1,291 ± 0,011		

- Angles de liaisons

C(1')-C(1)-C(2)	110°	C(2)-C(1)-H(12)	116°
C(1)-C(2)-C(3)	115°	H(12)-C(1)-C(1')	108°
		H(12)-C(1)-H(11)	95°
C(2)-C(3)-O(1)	122°		
C(2)-C(3)-O(2)	116°	C(1)-C(2)-H(21)	110°
O(1)-C(3)-O(2)	122°	H(21)-C(2)-C(3)	102°
		C(3)-C(2)-H(22)	106°
C(1')-C(1)-H(11)	110°	H(22)-C(2)-C(1)	113°
H(11)-C(1)-C(2)	116°	H(22)-C(2)-H(21)	113°

- Liaisons hydrogène

O(1)-O(2")	2,642 ± 0,013 Å
O(2)-H(2)	1,10 Å
O(2)-H(2)-O(1")	160°

1-2-1-5 Agitation thermique anisotrope -

- Paramètres d'agitation thermique

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{31}
C(1)	0,0214	0,0439	0,0252	-0,0080	-0,0200	0,0363
C(2)	0,0228	0,0433	0,0238	0,0350	0,0350	0,0347
C(3)	0,0237	0,0411	0,0270	0,0330	0,0250	0,0381
O(1)	0,0295	0,0566	0,0357	-0,0120	-0,0275	0,0522
O(2)	0,0290	0,0593	0,0399	0,0270	0,0430	0,0536

- Orientation et amplitude des ellipsoides d'agitation thermique -

		B	$q_{ix'}$	q_{iy}	q_{iz}
C(1)	1	6,2	0,380	-0,700	0,600
	2	2,8	0,210	-0,575	-0,790
	3	3,7	0,895	0,440	-0,070
C(2)	1	7,0	0,630	0,714	0,300
	2	1,9	0,680	-0,695	0,220
	3	4,1	0,365	0,065	-0,930
C(3)	1	6,8	0,705	0,675	0,215
	2	2,0	0,700	-0,705	-0,100
	3	4,9	0,080	0,225	-0,970
O(1)	1	8,5	0,460	-0,645	0,610
	2	3,6	0,295	-0,540	-0,790
	3	4,9	0,830	0,555	-0,060
O(2)	1	10,0	0,465	0,620	0,630
	2	3,8	0,540	-0,760	0,360
	3	4,4	0,715	0,170	-0,675

1-2-2 ACIDE SUBERIQUE -

1-2-2-1 Cristallisation -

Nous avons obtenu un bon cristal par évaporation lente à 40°C d'une solution d'acide subérique dans de l'acide formique. Le cristal se présente, après clivage, sous forme d'un prisme de section 0,2 x 0,3 mm allongé suivant la rangée [010]. (Housty 1965).

1-2-2-2 Maille et Groupe spatial -

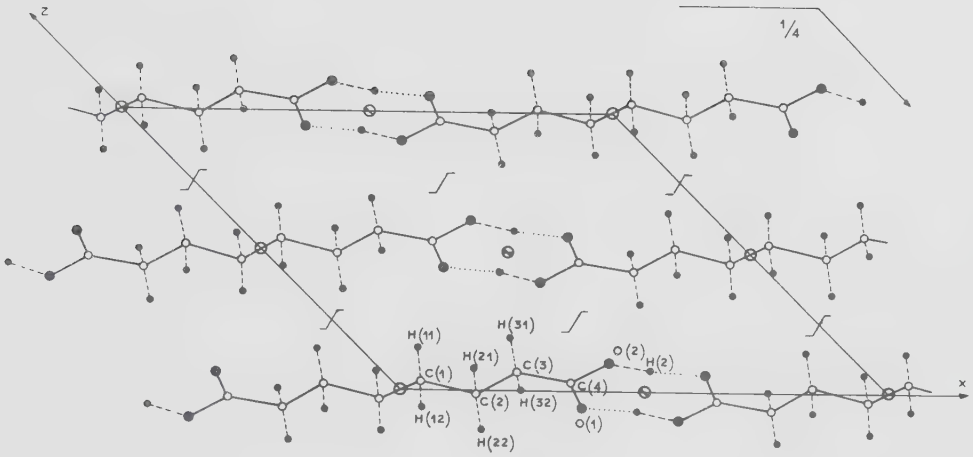
- Paramètres de la maille

  a = 12,58 ± 0,01 Å
  b = 5,06 ± 0,01 β = 135°
  c = 10,12 ± 0,01

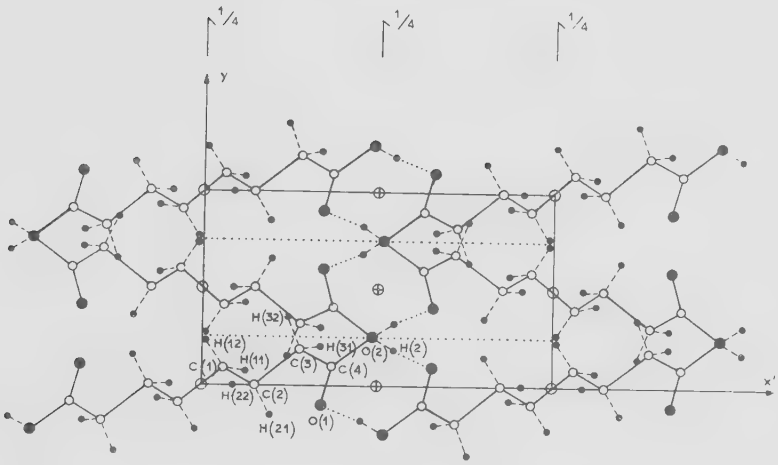
- Groupe spatial : $P2_{1/c}$ avec 2 molécules par maille
- Densité observée : 1,270
- Densité calculée : 1,262

1-2-2-3 Positions atomiques et écart type -

	x/a	σ/a	y/b	σ/b	z/c	σ/c
C(1)	0,0622	0,0004	0,0917	0,0013	0,0346	0,0005
C(2)	0,1487	0,0004	0,0034	0,0012	-0,0130	0,0005
C(3)	0,2760	0,0004	0,1879	0,0012	0,0646	0,0004
C(4)	0,3701	0,0004	0,1009	0,0012	0,0314	0,0005
O(1)	0,3414	0,0003	-0,0953	0,0008	-0,0599	0,0004
O(2)	0,4840	0,0002	0,2550	0,0009	0,1044	0,0004
H(11)	0,125		0,080		0,160	
H(12)	0,010		0,250		-0,050	
H(21)	0,195		-0,150		0,065	
H(22)	0,090		0,010		-0,140	
H(31)	0,335		0,200		0,190	
H(32)	0,250		0,355		0,010	
H(2)	0,550		0,180		0,065	



a - Projection suivant l'axe 0y



b - Projection suivant l'axe 0z

Figure 11 :

ACIDE SUBERIQUE : Projections de la structure

1-2-2-4 Distances et angles -

- Distances interatomiques

C(1')-C(1)	1,503 ± 0,017 Å	C(1)-H(11)	0,90 Å
C(1)-C(2)	1,526 ± 0,013	C(1)-H(12)	1,00
C(2)-C(3)	1,510 ± 0,013	C(2)-H(21)	0,95
C(3)-C(4)	1,498 ± 0,013	C(2)-H(22)	0,90
C(4)-O(1)	1,227 ± 0,012	C(3)-H(31)	0,90
C(4)-O(2)	1,309 ± 0,011	C(3)-H(32)	0,95

- Angles de liaisons

C(1')-C(1)-C(2)	115°	C(1)-C(2)-H(21)	112°
C(1)-C(2)-C(3)	113°	H(21)-C(2)-C(3)	103°
C(2)-C(3)-C(4)	115°	C(3)-C(2)-H(22)	105°
C(3)-C(4)-O(1)	123°	H(22)-C(2)-C(1)	99°
C(3)-C(4)-O(2)	115°	H(22)-C(2)-H(21)	127°
O(1)-C(4)-O(2)	122°		
C(1')-C(1)-H(11)	100°	C(2)-C(3)-H(31)	115°
H(11)-C(1)-C(2)	109°	H(31)-C(3)-C(4)	100°
C(2)-C(1)-H(12)	98°	C(4)-C(3)-H(32)	110°
H(12)-C(1)-C(1')	105°	H(32)-C(3)-C(2)	105°
H(12)-C(1)-H(11)	131°	H(32)-C(3)-H(31)	112°

- Liaisons hydrogène

O(1)-O(2")	2,654 ± 0,013 Å
O(2)-H(2)	1,15 Å
O(2)-H(2)-O(1")	165°

1-2-2-5 Agitation thermique -

- Paramètres d'agitation thermique

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{31}
C(1)	0,0128	0,0470	0,0328	-0,0085	-0,0206	0,0345
C(2)	0,0148	0,0454	0,0355	0,0010	-0,0030	0,0390
C(3)	0,0122	0,0416	0,0260	0,0148	0,0040	0,0300
C(4)	0,0108	0,0375	0,0241	-0,0020	-0,0162	0,0276
O(1)	0,0125	0,0400	0,0265	0,0264	0,0462	0,0312
O(2)	0,0110	0,0284	0,0242	-0,0020	0,0280	0,0265

- Orientation et amplitude des ellipsoïdes d'agitation thermique

		B	$q_{ix'}$	q_{iy}	q_{iz}
C(1)	1	5,5	0,490	-0,570	0,660
	2	1,3	0,530	-0,410	-0,740
	3	4,9	0,695	0,710	0,100
C(2)	1	5,7	0,500	-0,560	0,660
	2	1,4	0,540	-0,395	-0,740
	3	3,4	0,680	0,730	0,104
C(3)	1	6,2	0,560	0,630	0,530
	2	1,3	0,320	-0,760	0,570
	3	2,0	0,760	-0,150	-0,630
C(4)	1	6,7	0,275	0,590	0,760
	2	1,0	0,280	0,700	-0,650
	3	3,5	0,920	-0,395	-0,030
O(1)	1	7,6	0,530	-0,480	0,700
	2	2,3	0,750	-0,120	-0,650
	3	4,0	0,400	0,870	0,300
O(2)	1	7,3	0,660	0,120	0,740
	2	2,5	0,730	-0,100	0,970
	3	4,6	0,740	0,650	0,100

1-2-3 ACIDE SEBACIQUE -

1-2-3-1 Cristallisation -

Pour ce composé qui supporte facilement la fusion sans se détériorer, nous avons appliqué la technique de Bridgman pour faire croitre un cristal cylindrique dans un tube cylindrique.

1-2-3-2 Maille et Groupe spatial -

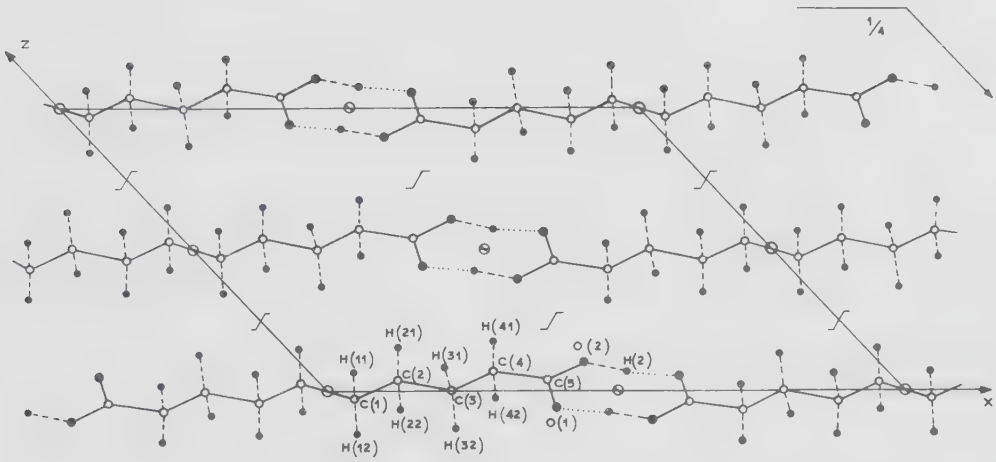
- Paramètres de la maille

  $a = 15,04 \pm 0,03$ Å
  $b = 5,00 \pm 0,01$ $\quad \beta = 133°10'$
  $c = 10,17 \pm 0,02$

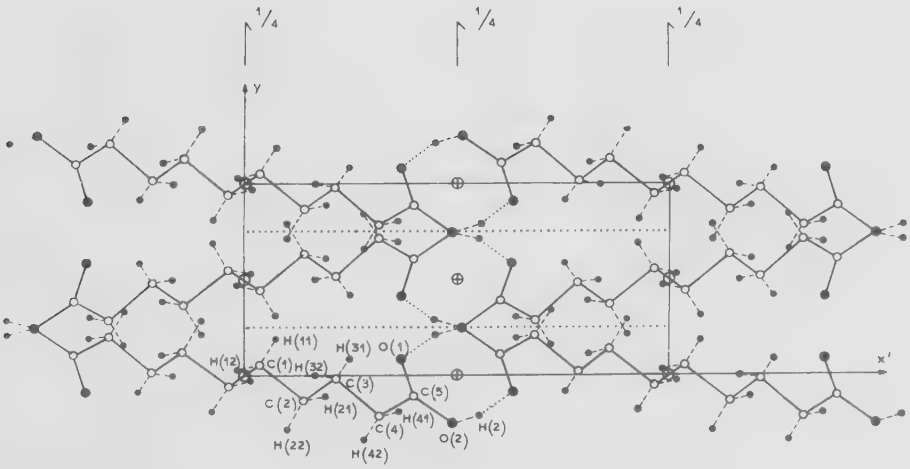
- Groupe spatial : $P2_{1/c}$ avec 2 molécules par maille
- Densité observée : 1,207 (Parisot 1949)
- Densité calculée : 1,207

1-2-3-3 Positions atomiques et écart type -

	x/a	σ/a	y/b	σ/b	z/c	σ/c
C(1)	0,0354	± 0,0004	0,0556	± 0,0014	-0,0233	± 0,0005
C(2)	0,1396	± 0,0003	-0,1287	± 0,0012	0,0406	± 0,0005
C(3)	0,2125	± 0,0004	-0,0182	± 0,0013	-0,0010	± 0,0004
C(4)	0,3164	± 0,0004	-0,2073	± 0,0013	0,0661	± 0,0005
C(5)	0,3961	± 0,0004	-0,1081	± 0,0012	0,0371	± 0,0005
O(1)	0,3704	± 0,0002	0,0920	± 0,0009	-0,0540	± 0,0003
O(2)	0,4875	± 0,0003	-0,2572	± 0,0009	0,1037	± 0,0004
H(11)	0,075		0,185		0,060	
H(12)	-0,020		0,025		-0,150	
H(21)	0,190		-0,105		0,160	
H(22)	0,100		-0,280		-0,050	
H(31)	0,245		0,085		0,090	
H(32)	0,165		-0,005		-0,120	
H(41)	0,360		-0,190		0,180	
H(42)	0,280		-0,340		-0,020	
H(2)	0,550		-0,210		0,075	



a - Projection suivant l'axe 0y



b - Projection suivant l'axe 0z

Figure 12 :

ACIDE SEBACIQUE : Projections de la structure

1-2-3-4 Distances et angles -

- Distances interatomiques

C(1')-C(1)	1,535 ± 0,016 Å	C(1)-H(11)	0,90 Å
C(1)-C(2)	1,528 ± 0,012	C(1)-H(12)	0,95
C(2)-C(3)	1,523 ± 0,013	C(2)-H(21)	0,90
C(3)-C(4)	1,531 ± 0,012	C(2)-H(22)	1,00
C(4)-C(5)	1,501 ± 0,012	C(3)-H(31)	0,85
C(5)-O(1)	1,230 ± 0,011	C(3)-H(32)	0,95
C(5)-O(2)	1,277 ± 0,012	C(4)-H(41)	0,85
		C(4)-H(42)	0,95

- Angles de liaisons

C(1')-C(1)-C(2)	112°	C(2)-C(3)-H(31)	86°
C(1)-C(2)-C(3)	113°	H(31)-C(3)-C(4)	103°
C(2)-C(3)-C(4)	111°	C(4)-C(3)-H(32)	106°
C(3)-C(4)-C(5)	115°	H(32)-C(3)-C(2)	111°
C(4)-C(5)-O(1)	122°	H(32)-C(3)-H(31)	137°
C(4)-C(5)-O(2)	115°	C(3)-C(4)-H(41)	99°
O(1)-C(5)-O(2)	123°	H(41)-C(4)-C(5)	103°
C(1')-C(1)-H(11)	94°	C(5)-C(4)-H(42)	95°
H(11)-C(1)-C(2)	103°	H(42)-C(4)-C(3)	104°
C(2)-C(1)-H(12)	100°	H(42)-C(4)-C(41)	141°
H(12)-C(1)-C(1')	103°		
H(12)-C(1)-H(11)	144°		
C(1)-C(2)-H(21)	100°		
H(21)-C(2)-C(3)	103°		
C(3)-C(2)-H(22)	99°		
H(22)-C(2)-C(1)	104°		
H(22)-C(2)-H(21)	138°		

- Liaisons hydrogène

O(1)-O(2")	2,642 ± 0,012 Å
O(2)-H(2)	1,15 Å
O(2)-H(2)-O(1")	165°

1-2-3-5 Agitation thermique -

- Paramètres d'agitation thermique anisotrope

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{31}
C(1)	0,0101	0,0645	0,0325	0,0050	0,0150	0,0285
C(2)	0,0103	0,0620	0,0335	0,0100	0,0350	0,0300
C(3)	0,0091	0,0545	0,0265	0,0080	0,0300	0,0232
C(4)	0,0094	0,0580	0,0264	-0,0125	0,0100	0,0237
C(5)	0,0088	0,0550	0,0240	-0,0150	-0,0350	0,0215
O(1)	0,0117	0,0610	0,0360	0,0200	0,0300	0,0320
O(2)	0,0116	0,0542	0,0390	-0,0009	-0,0250	0,0335

- Orientation et amplitude des ellipsoides d'agitation thermique

		B	$q_{ix'}$	q_{iy}	q_{iz}
C(1)	1	8,0	0,477	0,589	0,651
	2	3,5	0,773	0,070	-0,629
	3	5,6	0,418	-0,803	0,422
C(2)	1	9,5	0,438	0,630	0,640
	2	2,9	0,524	0,399	-0,751
	3	4,4	0,730	-0,664	0,155
C(3)	1	8,0	0,353	0,678	0,644
	2	3,0	0,188	0,624	-0,758
	3	3,9	0,912	-0,397	-0,094
C(4)	1	7,8	0,143	-0,791	-0,594
	2	2,0	0,547	0,564	-0,618
	3	5,6	0,824	-0,256	0,513
C(5)	1	8,0	0,435	-0,720	0,539
	2	2,8	0,478	0,691	0,540
	3	3,6	0,784	-0,022	-0,619
O(1)	1	9,4	0,604	0,565	0,561
	2	3,4	0,786	-0,533	-0,310
	3	5,3	0,124	0,631	-0,765
O(2)	1	9,7	0,435	-0,435	0,776
	2	3,0	0,501	-0,594	-0,628
	3	5,4	0,742	0,668	-0,031

1-2-4 ACIDE DODECANEDIOIQUE -

1-2-4-1 Cristallisation -

Nous avons cristallisé cet acide par lente évaporation d'une solution d'acide dodécanedioique dans l'acide formique.

1-2-4-2 Maille et Groupe spatial -

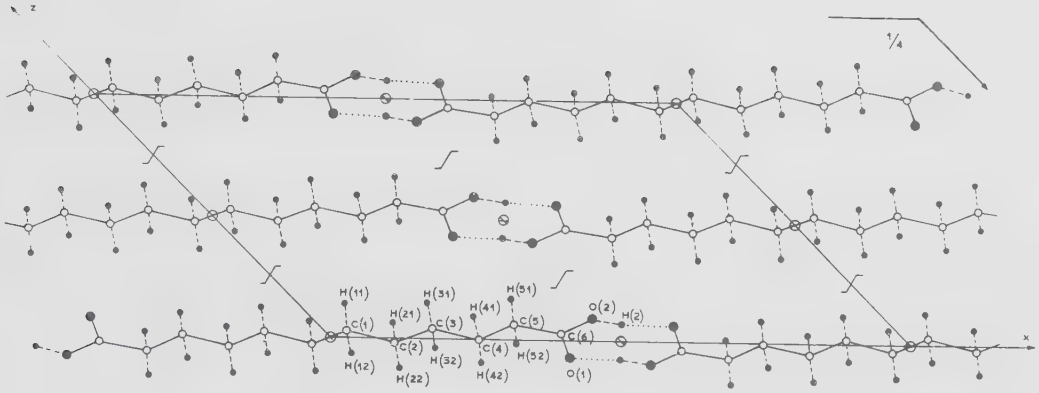
- Paramètres de la maille

$a = 17,62 \pm 0,02$ Å
$b = 4,93 \pm 0,01$ $\quad \beta = 132°20'$
$c = 10,20 \pm 0,01$

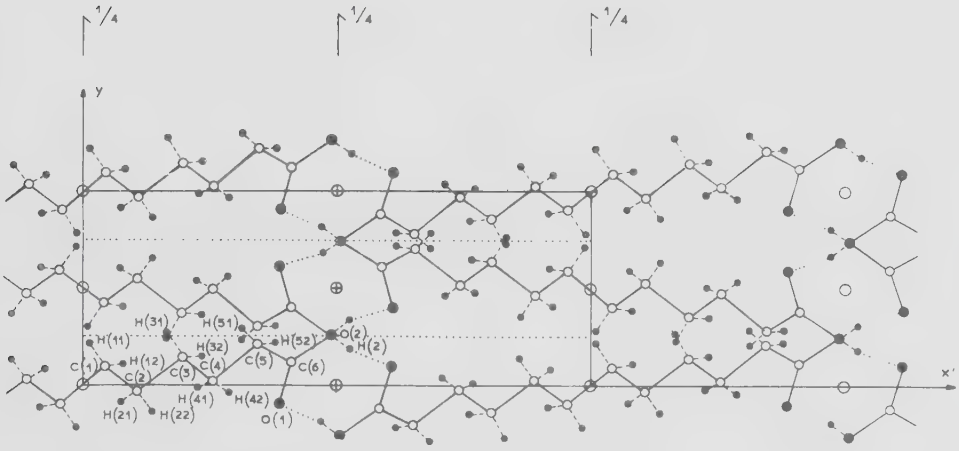
- Groupe spatial : $P2_{1/c}$ avec 2 molécules par maille
- Densité observée : 1,180
- Densité calculée : 1,160

1-2-4-3 Positions atomiques et écart type -

	x/a	σ/a	y/b	σ/b	z/c	σ/c
C(1)	0,0438	± 0,0003	0,0896	± 0,0018	0,0271	± 0,0006
C(2)	0,1065	± 0,0003	-0,0353	± 0,0020	-0,0104	± 0,0005
C(3)	0,1939	± 0,0003	0,1466	± 0,0016	0,0456	± 0,0005
C(4)	0,2570	± 0,0002	0,0208	± 0,0014	0,0069	± 0,0005
C(5)	0,3457	± 0,0003	0,2126	± 0,0014	0,0727	± 0,0005
C(6)	0,4111	± 0,0003	0,1101	± 0,0013	0,0387	± 0,0005
O(1)	0,3901	± 0,0002	-0,0968	± 0,0007	-0,0502	± 0,0003
O(2)	0,4896	± 0,0002	0,2612	± 0,0006	0,1031	± 0,0003
H(11)	0,010		0,215		-0,060	
H(12)	0,080		0,115		0,140	
H(21)	0,070		-0,085		-0,115	
H(22)	0,140		-0,140		0,080	
H(31)	0,165		0,270		-0,040	
H(32)	0,230		0,155		0,160	
H(41)	0,225		-0,020		-0,090	
H(42)	0,290		-0,035		0,095	
H(51)	0,315		0,295		-0,015	
H(52)	0,380		0,225		0,170	
H(2)	0,525		0,190		0,060	



a - Projection suivant l'axe 0y



b - Projection suivant l'axe 0z

Figure 13 :

ACIDE DODECANEDIOÏQUE : Projections de la structure

1-2-4-4 Distances et angles -

- Distances interatomiques

C(1')-C(1)	1,523 ± 0,012 Å	C(2)-H(21)	0,85 Å
C(1)-C(2)	1,522 ± 0,012	C(2)-H(22)	0,85
C(2)-C(3)	1,522 ± 0,012	C(3)-H(31)	0,90
C(3)-C(4)	1,539 ± 0,010	C(3)-H(32)	0,90
C(4)-C(5)	1,541 ± 0,012	C(4)-H(41)	0,80
C(5)-C(6)	1,497 ± 0,012	C(4)-H(42)	0,80
C(6)-O(1)	1,244 ± 0,010	C(5)-H(51)	0,80
C(6)-O(2)	1,294 ± 0,009	C(5)-H(52)	0,80
C(1)-H(11)	0,90 Å		
C(1)-H(12)	0,90		

- Angles de liaisons

C(1')-C(1)-C(2)	114°	C(2)-C(3)-H(31)	104°
C(1)-C(2)-C(3)	113°	H(31)-C(3)-C(4)	93°
C(2)-C(3)-C(4)	113°	C(4)-C(3)-H(32)	100°
C(3)-C(4)-C(5)	110°	H(32)-C(3)-C(2)	101°
C(4)-C(5)-C(6)	114°	H(32)-C(3)-H(31)	134°
C(5)-C(6)-O(1)	123°	C(3)-C(4)-H(41)	114°
C(5)-C(6)-O(2)	114°	H(41)-C(4)-C(5)	110°
O(1)-C(6)-O(2)	122°	C(5)-C(4)-H(42)	92°
C(1')-C(1)-H(11)	104°	H(42)-C(4)-C(3)	85°
H(11)-C(1)-C(2)	95°	H(42)-C(4)-H(41)	143°
C(2)-C(1)-H(12)	110°	C(4)-C(5)-H(51)	97°
H(12)-C(1)-C(1')	104°	H(51)-C(5)-C(6)	90°
H(12)-C(1)-H(11)	128°	C(6)-C(5)-H(52)	106°
C(1)-C(2)-H(21)	112°	H(52)-C(5)-C(4)	107°
H(21)-C(2)-C(3)	110°	H(52)-C(5)-H(51)	144°
C(3)-C(2)-H(22)	100°		
H(22)-C(2)-C(1)	93°		
H(22)-C(2)-H(21)	125°		

- Liaisons hydrogène

O(1)-O(2")	2,650 ± 0,012 Å
O(2)-H(2)	1,05 Å
O(2)-H(2)-O(1")	165°

1-2-4-5 Agitation thermique anisotrope -

- Paramètres d'agitation thermique

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{31}
C(1)	0,0068	0,0589	0,0349	0,0092	0,0198	0,0257
C(2)	0,0067	0,0550	0,0336	0,0140	0,0146	0,0247
C(3)	0,0066	0,0558	0,0348	0,0180	0,0298	0,0254
C(4)	0,0064	0,0456	0,0310	0,0197	0,0309	0,0232
C(5)	0,0064	0,0504	0,0326	0,0111	-0,0064	0,0238
C(6)	0,0066	0,0388	0,0281	0,0050	0,0023	0,0216
O(1)	0,0073	0,0480	0,0363	0,0005	-0,0117	0,0260
O(2)	0,0074	0,0452	0,0406	-0,0078	-0,0135	0,0290

- Orientation et amplitude des ellipsoides d'agitation thermique -

		B	$q_{ix'}$	q_{iy}	q_{iz}
C(1)	1	8,2	0,610	0,207	0,764
	2	2,4	0,747	-0,468	-0,470
	3	3,0	0,258	0,861	-0,437
C(2)	1	7,8	0,630	0,152	0,760
	2	1,6	0,626	-0,678	-0,383
	3	3,8	0,457	0,719	-0,523
C(3)	1	8,4	0,618	0,282	0,732
	2	1,5	0,674	-0,668	-0,312
	3	3,4	0,401	0,688	-0,604
C(4)	1	7,6	0,648	0,313	0,694
	2	1,1	0,596	-0,775	-0,207
	3	3,3	0,473	0,548	-0,689
C(5)	1	7,5	0,568	-0,117	0,814
	2	0,9	0,537	-0,695	-0,476
	3	4,3	0,622	0,708	-0,332
C(6)	1	6,4	0,657	0,026	0,753
	2	1,8	0,317	-0,916	-0,244
	3	3,3	0,683	0,400	-0,610
O(1)	1	8,4	0,562	-0,122	0,817
	2	2,2	0,316	-0,881	-0,350
	3	3,5	0,763	0,456	-0,450
O(2)	1	9,4	0,591	-0,100	0,800
	2	2,1	0,471	0,847	-0,242
	3	3,0	0,653	-0,522	-0,547

CHAPITRE II

STRUCTURES CRISTALLINES DES DIACIDES A NOMBRE IMPAIR DE CARBONES

2-1 HISTORIQUE ET INTRODUCTION -

Chimiquement l'acide malonique doit être le premier terme de cette série, mais il cristallise sous deux formes : triclinique et orthorhombique (Dupré la Tour 1931, Goedkoop 1950, 1957), ce qui empêche de le classer avec les autres diacides impairs qui ont tous une structure monoclinique.

Les diacides à nombre impair de carbones présentent, à partir de l'acide glutarique, un phénomène de polymorphisme que nous étudierons dans le paragraphe suivant. Miss Mac Gillavry (1948) montre une analogie très grande de la structure de ce composé avec celle de l'acide pimélique et en 1949 Morrison donne la structure de la forme "β" de l'acide glutarique (stable à température ordinaire).

En 1958, Kay et Katz publient la structure de la forme "α" de l'acide pimélique stable au dessus de 75°C. Cette structure est déterminée par affinement tridimensionnel, mais le facteur de reliabilité final reste élevé (20%). Ces auteurs attribuent ce manque de précision au fait qu'ils opèrent sur un cristal imparfait. Il nous a paru intéressant de reprendre cette structure

avec des données provenant d'un cristal de forme "α" stable à température ordinaire, pour préciser les positions et les agitations thermiques des atomes de carbone et d'oxygène et si possible pour localiser les atomes d'hydrogène.

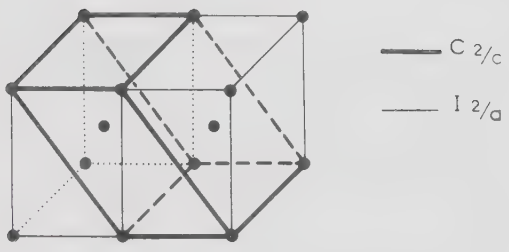
Pour les termes supérieurs nous ne trouvons dans la littérature que des renseignements relatifs aux paramètres de la maille des acides azélaique et brassylique (Caspari 1928).

2-2 POLYMORPHISME -

Les diacides à nombre impair de carbones cristallisent sous deux formes dont le point de transition se place entre 70 et 90°C, suivant le corps étudié (Dupré la Tour 1932 a et b).

Nous avons cristallisé ces composés par évaporation lente d'une solution d'acide dans un solvant approprié. Lorsque les cristaux se forment à température ordinaire, nous obtenons indifféremment les deux formes α ou β. Ces deux formes restent stables à température ambiante on peut obtenir très facilement les clichés de diffraction et comparer les paramètres cristallins des deux espèces polymorphes.

	Forme "α" Groupe $P2_{1/c}$		Forme "β" Groupe C2/c	
ACIDE PIMELIQUE $COOH-(CH_2)_5-COOH$	a = 5,66 Å b = 9,68 c = 22,83	β = 137°10'	a = 17,85 Å b = 4,80 c = 9,80	β = 104°10'
ACIDE AZELAIQUE $COOH-(CH_2)_7-COOH$	a = 5,67 Å b = 9,61 c = 27,37	β = 136°50'	a = 22,57 Å b = 4,78 c = 9,83	β = 107°20'
ACIDE UNDECANE-DIOIQUE $COOH-(CH_2)_9-COOH$	a = 5,61 Å b = 9,55 c = 32,54	β = 136°	a = 27,70 Å b = 4,77 c = 9,76	β = 122°50'
ACIDE BRASSYLIQUE $COOH-(CH_2)_{11}-COOH$	a = 5,59 Å b = 9,50 c = 37,55	β = 135°10'		



Les deux variétés sont monocliniques, nous désignerons par "α" la forme qui s'apparente au groupe spatial $P2_1/c$, et par "β" celle s'apparentant au groupe C2/c.

Le groupe I2/a mentionné dans la littérature n'est pas un groupe classique en cristallographie, mais on peut le transformer en groupe C2/c par un changement de maille. Pour cela, il faut prendre pour le plan principal de C2/c le plan diagonal du groupe I2/a, de façon à transformer un solide centré en solide base centrée.

2-3 RESULTATS CRISTALLOGRAPHIQUES -

Dans la série des diacides impairs, nous étudions la structure de la forme α des acides pimélique C_7, azélaique C_9, undécanedioique C_{11} et brassylique C_{13}.

Nous disposerons ainsi d'une série homogène en acides pairs et impairs depuis le C_6 jusqu'au C_{13}, toutes ces structures ayant le même groupe spatial $P2_1/c$.

2-3-1 ACIDE PIMELIQUE -

2-3-1-1 Cristallisation -

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente à température ambiante d'une solution d'acide pimélique dans l'acide formique.

2-3-1-2 Maille et Groupe spatial -

- Paramètres de la maille

$a = 5,66 \pm 0,01$ Å
$b = 9,68 \pm 0,02$ $\quad \beta = 137°10'$
$c = 22,33 \pm 0,05$

- Groupe spatial : $P2_{1/c}$ avec 4 molécules par maille
- Densité observée : 1,29
- Densité calculée : 1,275

2-3-1-3 Positions atomiques et écart type -

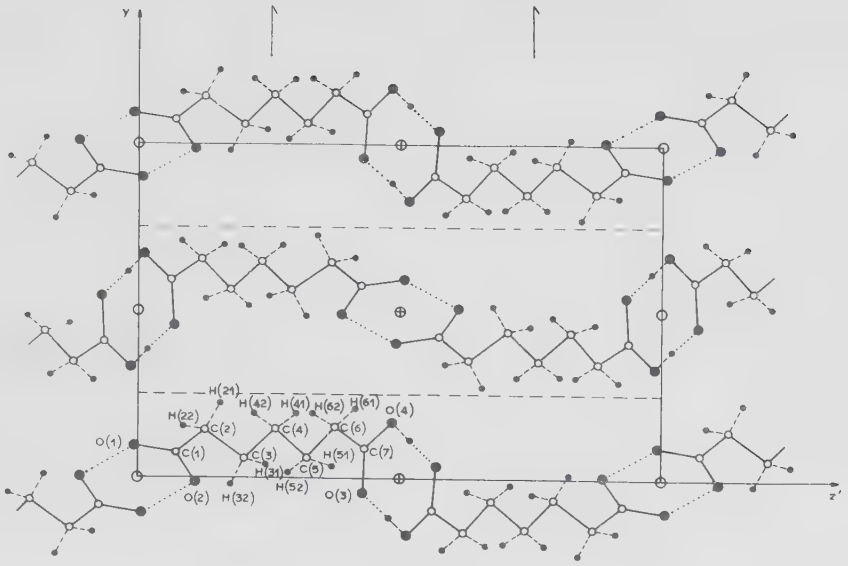
	x/a	σ/a	y/b	σ/b	z/c	σ/c
C(1)	0,4612	0,0015	0,0763	0,0008	0,0722	0,0003
C(2)	0,4441	0,0016	0,1465	0,0010	0,1286	0,0003
C(3)	0,5512	0,0014	0,0618	0,0008	0,2033	0,0002
C(4)	0,5443	0,0013	0,1520	0,0007	0,2594	0,0003
C(5)	0,5811	0,0013	0,0651	0,0010	0,3234	0,0004
C(6)	0,5746	0,0014	0,1600	0,0009	0,3770	0,0003
C(7)	0,5435	0,0013	0,0872	0,0010	0,4304	0,0003
O(1)	0,2313	0,0013	0,0998	0,0010	-0,0084	0,0003
O(2)	0,7093	0,0012	-0,0074	0,0008	0,1098	0,0002
O(3)	0,5112	0,0013	-0,0404	0,0009	0,4293	0,0002
O(4)	0,5855	0,0012	0,1696	0,0008	0,4839	0,0003

	x/a	y/b	z/c
H(21)	0,590	0,225	0,155
H(22)	0,200	0,160	0,085
H(31)	0,770	0,050	0,245
H(32)	0,380	-0,015	0,170
H(41)	0,750	0,190	0,300
H(42)	0,340	0,200	0,220
H(51)	0,820	0,035	0,370
H(52)	0,380	0,020	0,285
H(61)	0,780	0,210	0,415
H(62)	0,380	0,205	0,335
H(4)	0,520	0,120	0,515

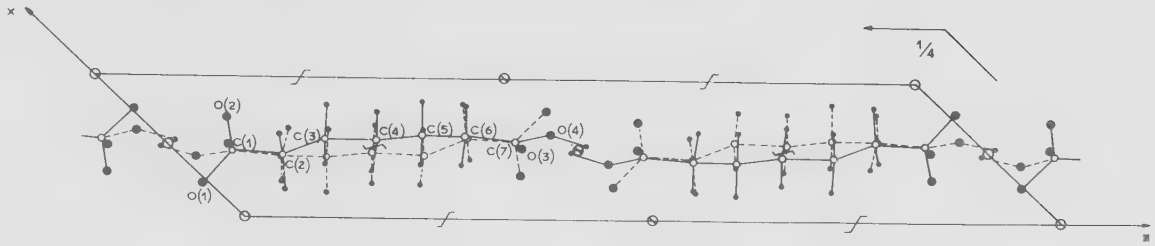
2-3-1-4 Distances et angles -

- Distances interatomiques

C(1)-C(2)	1,495 ± 0,013 Å	C(2)-H(21)	0,95 Å
C(2)-C(3)	1,529 ± 0,012	C(2)-H(22)	0,95
C(3)-C(4)	1,550 ± 0,011	C(3)-H(31)	0,90
C(4)-C(5)	1,535 ± 0,010	C(3)-H(32)	1,00
C(5)-C(6)	1,530 ± 0,012	C(4)-H(41)	0,90
C(6)-C(7)	1,503 ± 0,011	C(4)-H(42)	0,90
C(1)-O(1)	1,244 ± 0,012	C(5)-H(51)	0,95
C(1)-O(2)	1,266 ± 0,012	C(5)-H(52)	0,90
C(7)-O(3)	1,245 ± 0,011	C(6)-H(61)	0,90
C(7)-O(4)	1,305 ± 0,012	C(6)-H(62)	0,90



a - Projection suivant l'axe 0x



b - Projection suivant l'axe 0y

Figure 15 : ACIDE PIMELIQUE : Projections de la structure

- Angles de liaisons

C(1)-C(2)-C(3)	117°	C(2)-C(3)-H(31)	110°
C(2)-C(3)-C(4)	111°	H(31)-C(3)-C(4)	96°
C(3)-C(4)-C(5)	112°	C(4)-C(3)-H(32)	116°
C(4)-C(5)-C(6)	110°	H(32)-C(3)-C(2)	101°
C(5)-C(6)-C(7)	115°	H(32)-C(3)-H(31)	124°
O(1)-C(1)-C(2)	119°	C(3)-C(4)-H(41)	109°
O(1)-C(1)-O(2)	123°	H(41)-C(4)-C(5)	96°
O(2)-C(1)-C(2)	117°	C(5)-C(4)-H(42)	110°
		H(42)-C(4)-C(3)	105°
O(3)-C(7)-C(6)	123°	H(42)-C(4)-H(41)	124°
O(3)-C(7)-O(4)	123°		
O(4)-C(7)-C(6)	113°	C(4)-C(5)-H(51)	107°
		H(51)-C(5)-C(6)	99°
C(1)-C(2)-H(21)	109°	C(6)-C(5)-H(52)	107°
H(21)-C(2)-C(3)	106°	H(52)-C(5)-C(4)	99°
C(3)-C(2)-H(22)	107°	H(52)-C(5)-H(51)	133°
H(22)-C(2)-C(1)	99°		
H(22)-C(2)-H(21)	119°	C(5)-C(6)-H(61)	109°
		H(61)-C(6)-C(7)	107°
		C(7)-C(6)-H(62)	107°
		H(62)-C(6)-C(5)	101°
		H(62)-C(6)-H(61)	118°

- Liaisons hydrogène

O(2)-O(1')	2,675 ± 0,014 Å
O(4)-O(3)	2,678 ± 0,013
O(4)-H(4)	1,10 Å
O(4)-H(4)-O(3')	170°

2-3-1-5 Agitation thermique anisotrope -

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}
C(1)	0,0727	0,0077	0,0034	0,0281
C(2)	0,1175	0,0120	0,0043	0,0481
C(3)	0,0836	0,0083	0,0030	0,0277
C(4)	0,1005	0,0083	0,0039	0,0366
C(5)	0,1009	0,0099	0,0041	0,0372
C(6)	0,1159	0,0087	0,0048	0,0431
C(7)	0,0855	0,0146	0,0029	0,0285
O(1)	0,0856	0,0116	0,0035	0,0288
O(2)	0,0950	0,0168	0,0037	0,0301
O(3)	0,1754	0,0045	0,0071	0,0668
O(4)	0,1968	0,0065	0,0078	0,0749

2-3-2 ACIDE AZELAIQUE -

2-3-2-1 Cristallisation -

Nous avons utilisé la technique de Bridgman pour obtenir un monocristal cylindrique allongé suivant la rangée [001] .

2-3-2-2 Maille et Groupe spatial -

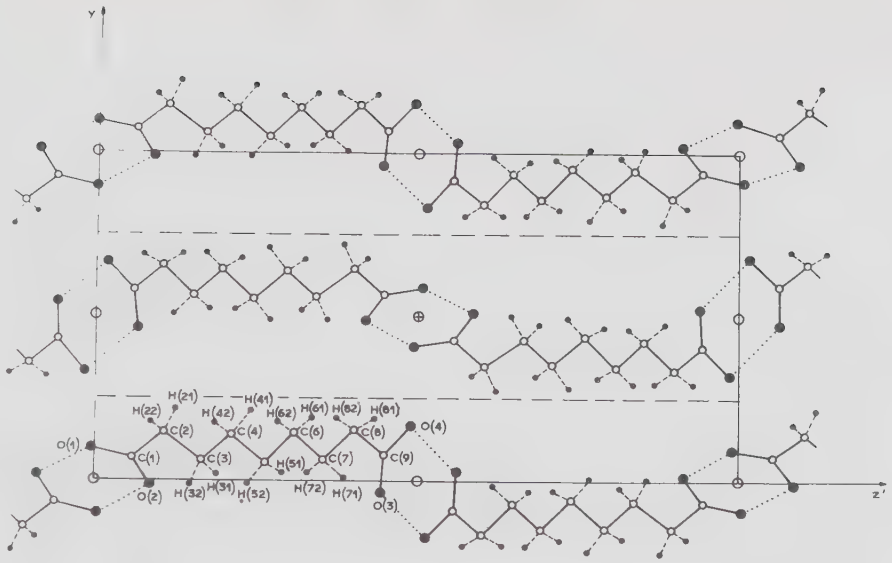
- Paramètres de la maille

$a = 5,67 \pm 0,01$ Å
$b = 9,61 \pm 0,02$ Å
$c = 27,37 \pm 0,05$ Å
$\beta = 136°50'$

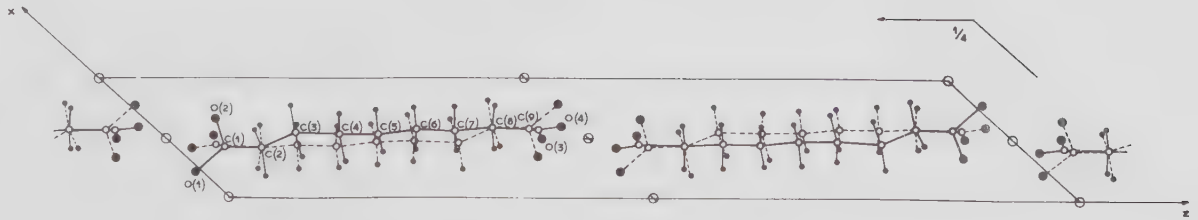
- Groupe spatial : $P2_{1/c}$ avec 4 molécules par maille
- Densité observée : 1,225
- Densité calculée : 1,235

2-3-2-3 Positions atomiques et écart type -

	x/a	σ/a	y/b	σ/b	z/c	σ/c
C(1)	0,4610	0,0015	0,0749	0,0008	0,0600	0,0003
C(2)	0,4401	0,0014	0,1479	0,0009	0,1051	0,0002
C(3)	0,5424	0,0014	0,0571	0,0008	0,1639	0,0002
C(4)	0,5418	0,0014	0,1433	0,0010	0,2107	0,0003
C(5)	0,5725	0,0013	0,0555	0,0008	0,2615	0,0003
C(6)	0,5723	0,0013	0,1456	0,0004	0,3070	0,0003
C(7)	0,5705	0,0012	0,0638	0,0004	0,3542	0,0002
C(8)	0,5812	0,0012	0,1530	0,0008	0,4005	0,0003
C(9)	0,5560	0,0013	0,0813	0,0008	0,4456	0,0003
O(1)	0,2372	0,0013	0,1013	0,0009	-0,0056	0,0002
O(2)	0,6999	0,0013	-0,0107	0,0008	0,0875	0,0002
O(3)	0,5026	0,0012	-0,0405	0,0009	0,4409	0,0002
O(4)	0,5822	0,0012	0,1657	0,0009	0,4857	0,0002



a - Projection suivant l'axe 0x



b - Projection suivant l'axe 0y

Figure 16 : ACIDE AZELAIQUE : Projections de la structure

	x/a	y/b	z/c
H(21)	0,580	0,220	0,120
H(22)	0,200	0,185	0,075
H(31)	0,780	0,040	0,190
H(32)	0,390	-0,025	0,145
H(41)	0,720	0,210	0,240
H(42)	0,350	0,170	0,180
H(51)	0,750	0,015	0,290
H(52)	0,400	-0,005	0,235
H(61)	0,750	0,190	0,335
H(62)	0,380	0,180	0,280
H(71)	0,770	0,005	0,385
H(72)	0,360	0,025	0,325
H(81)	0,770	0,190	0,430
H(82)	0,410	0,200	0,370

2-3-2-4 Distances et angles -

- Distances interatomiques

C(1)-C(2)	1,498 ± 0,013 Å	C(3)-H(31)	0,95 Å
C(2)-C(3)	1,526 ± 0,012	C(3)-H(32)	1,00
C(3)-C(4)	1,528 ± 0,013		
C(4)-C(5)	1,520 ± 0,012	C(4)-H(41)	0,95
C(5)-C(6)	1,529 ± 0,011	C(4)-H(42)	0,80
C(6)-C(7)	1,509 ± 0,012		
C(7)-C(8)	1,499 ± 0,013	C(5)-H(51)	0,90
C(8)-C(9)	1,509 ± 0,013	C(5)-H(52)	0,90
C(1)-O(1)	1,255 ± 0,012	C(6)-H(61)	0,85
C(1)-O(2)	1,261 ± 0,013	C(6)-H(62)	0,80
C(9)-O(3)	1,192 ± 0,013	C(7)-H(71)	0,95
C(9)-O(4)	1,283 ± 0,013	C(7)-H(72)	0,90
C(2)-H(21)	0,90 Å	C(8)-H(81)	0,85
C(2)-H(22)	0,95	C(8)-H(82)	0,80

- Angles de liaisons

C(1)-C(2)-C(3)	114°
C(2)-C(3)-C(4)	110°
C(3)-C(4)-C(5)	113°
C(4)-C(5)-C(6)	114°
C(5)-C(6)-C(7)	114°
C(6)-C(7)-C(8)	113°
C(7)-C(8)-C(9)	116°
O(1)-C(1)-C(2)	120°
O(1)-C(1)-O(2)	121°
O(2)-C(1)-C(2)	119°
O(3)-C(9)-C(8)	122°
O(3)-C(9)-O(4)	125°
O(4)-C(9)-C(8)	113°
C(1)-C(2)-H(21)	102°
H(21)-C(2)-C(3)	110°
C(3)-C(2)-H(22)	102°
H(22)-C(2)-C(1)	108°
H(22)-C(2)-H(21)	118°
C(2)-C(3)-H(31)	99°
H(31)-C(3)-C(4)	106°
C(4)-C(3)-H(32)	109°
H(32)-C(3)-C(2)	112°
H(32)-C(3)-H(31)	119°

C(3)-C(4)-H(41)	113°
H(41)-C(4)-C(5)	105°
C(5)-C(4)-H(42)	112°
H(42)-C(4)-C(3)	95°
H(42)-C(4)-H(41)	119°
C(4)-C(5)-H(51)	108°
H(51)-C(5)-C(6)	108°
C(6)-C(5)-H(52)	109°
H(52)-C(5)-C(4)	109°
H(52)-C(5)-H(51)	112°
C(5)-C(6)-H(61)	104°
H(61)-C(6)-C(7)	107°
C(7)-C(6)-H(62)	99°
H(62)-C(6)-C(5)	106°
H(62)-C(6)-H(61)	125°
C(6)-C(7)-H(71)	107°
H(71)-C(7)-C(8)	108°
C(8)-C(7)-H(72)	102°
H(71)-C(7)-C(6)	107°
H(72)-C(7)-H(71)	120°
C(7)-C(8)-H(81)	108°
H(81)-C(8)-C(9)	105°
C(9)-C(8)-H(82)	106°
H(82)-C(8)-C(7)	103°
H(82)-C(8)-H(81)	121°

- Liaisons hydrogène

O(2)-O(1')	2,661 ± 0,012 Å
O(4)-O(3')	2,679 ± 0,013

2-3-1-5 Agitation thermique anisotrope -

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}
C(1)	0,1144	0,0166	0,0029	0,0292
C(2)	0,1026	0,0181	0,0023	0,0221
C(3)	0,1484	0,0098	0,0037	0,0418
C(4)	0,1574	0,0154	0,0045	0,0465
C(5)	0,1482	0,0100	0,0045	0,0453
C(6)	0,1390	0,0119	0,0044	0,0435
C(7)	0,1007	0,0125	0,0046	0,0350
C(8)	0,1245	0,0121	0,0043	0,0398
C(9)	0,0867	0,0157	0,0033	0,0269
O(1)	0,1076	0,0141	0,0026	0,0256
O(2)	0,0835	0,0108	0,0043	0,0300
O(3)	0,0737	0,0157	0,0030	0,0188
O(4)	0,0609	0,0116	0,0029	0,0211

2-3-3 ACIDE UNDECANEDIOIQUE -

2-3-3-1 Cristallisation -

Nous avons obtenu de bons cristaux par évaporation très lente d'une solution d'acide undécanedioique dans un mélange d'acides formique et acétique.

2-3-3-2 Maille et Groupe spatial -

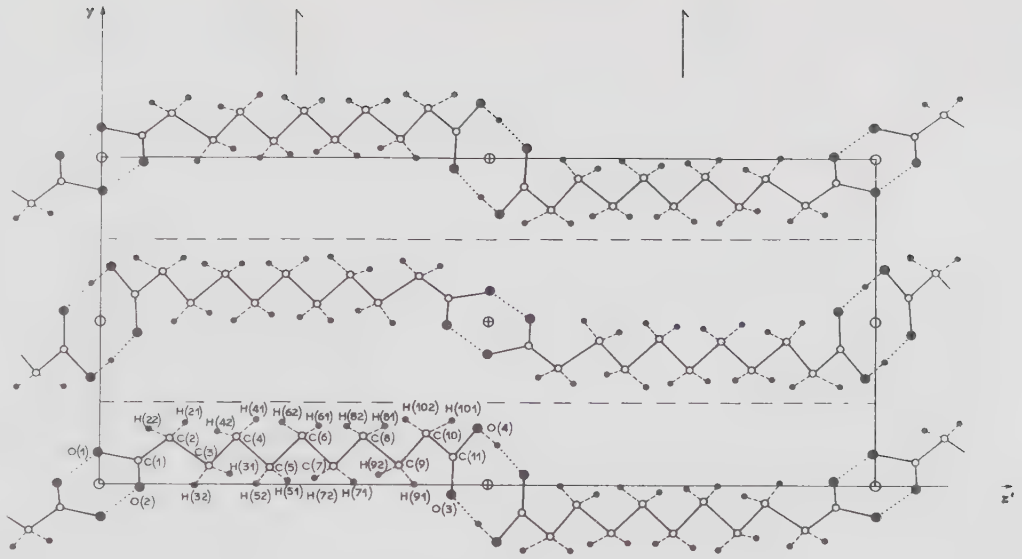
- Paramètres de la maille

  a = 5,61 ± 0,01 Å
  b = 9,55 ± 0,02 $\quad \beta = 136°$
  c = 32,54 ± 0,06

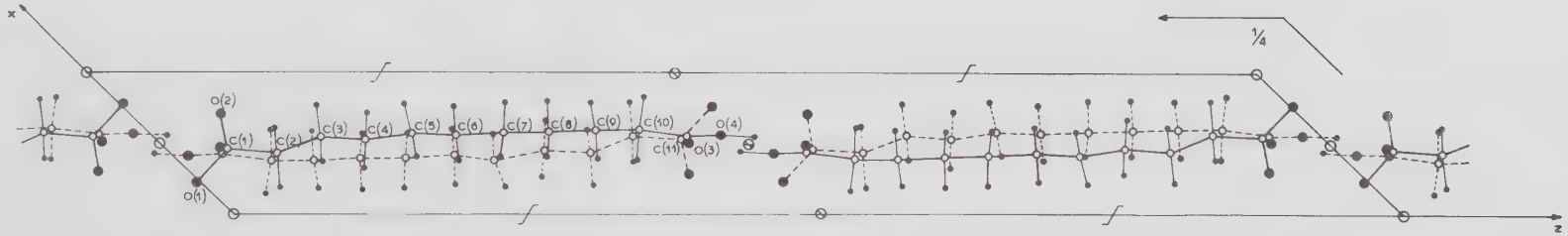
- Groupe spatial : $P2_{1/c}$ avec 4 molécules par maille
- Densité observée : 1,18
- Densité calculée : 1,190

2-3-3-3 Positions atomiques et écart type -

	x/a	σ/a	y/b	σ/b	z/c	σ/c
C(1)	0,4626	0,0014	0,0727	0,0008	0,0507	0,0002
C(2)	0,4469	0,0015	0,0440	0,0009	0,0903	0,0002
C(3)	0,5613	0,0014	0,0577	0,0009	0,1409	0,0002
C(4)	0,5360	0,0013	0,1462	0,0010	0,1768	0,0003
C(5)	0,5859	0,0015	0,0548	0,0009	0,2216	0,0003
C(6)	0,5763	0,0014	0,1432	0,0008	0,2594	0,0002
C(7)	0,5949	0,0013	0,0574	0,0009	0,3015	0,0002
C(8)	0,5990	0,0015	0,1466	0,0009	0,3407	0,0002
C(9)	0,6118	0,0014	0,0619	0,0009	0,3824	0,0003
C(10)	0,6098	0,0013	0,1607	0,0010	0,4191	0,0003
C(11)	0,5636	0,0014	0,0879	0,0008	0,4545	0,0003
O(1)	0,2341	0,0014	0,1002	0,0008	-0,0039	0,0002
O(2)	0,7144	0,0013	-0,0100	0,0008	0,0755	0,0002
O(3)	0,5718	0,0013	0,1703	0,0008	0,4867	0,0002
O(4)	0,5184	0,0013	-0,0395	0,0009	0,4528	0,0002



a - Projection suivant l'axe 0x



b - Projection suivant l'axe 0y

Figure 17 : ACIDE UNDECANEDIOIQUE : Projections de la structure

	x/a	y/b	z/c
H(21)	0,630	0,190	0,110
H(22)	0,190	0,170	0,065
H(31)	0,800	0,035	0,170
H(32)	0,400	-0,005	0,125
H(41)	0,730	0,200	0,205
H(42)	0,320	0,160	0,150
H(51)	0,800	0,010	0,245
H(52)	0,420	0,000	0,205
H(61)	0,780	0,180	0,285
H(62)	0,390	0,190	0,240
H(71)	0,800	0,010	0,330
H(72)	0,420	0,190	0,240
H(81)	0,820	0,175	0,365
H(82)	0,410	0,180	0,315
H(91)	0,810	0,000	0,405
H(92)	0,420	0,030	0,360
H(100)	0,850	0,200	0,455
H(101)	0,390	0,195	0,390
H(4)	0,560	0,120	0,510

2-3-3-4 Distances et angles -

- Distances interatomiques

C(1)-C(2)	1,514 ± 0,013 Å	C(4)-H(41)	0,90 Å
C(2)-C(3)	1,511 ± 0,012	C(4)-H(42)	0,85
C(3)-C(4)	1,528 ± 0,013		
C(4)-C(5)	1,542 ± 0,013	C(5)-H(51)	0,95
C(5)-C(6)	1,524 ± 0,014	C(5)-C(52)	0,85
C(6)-C(7)	1,534 ± 0,013		
C(7)-C(8)	1,520 ± 0,013	C(6)-H(61)	0,90
C(8)-C(9)	1,536 ± 0,013	C(6)-H(62)	0,85
C(9)-C(10)	1,528 ± 0,012		
C(10)-C(11)	1,518 ± 0,012	C(7)-H(71)	0,90
		C(7)-H(72)	0,80
C(1)-O(1)	1,263 ± 0,012		
C(1)-O(2)	1,277 ± 0,012	C(8)-H(81)	0,90
		C(8)-H(82)	0,80
C(11)-O(3)	1,235 ± 0,012		
C(11)-O(4)	1,284 ± 0,012	C(9)-H(91)	0,95
		C(9)-H(92)	0,80
C(2)-H(21)	0,85 Å		
C(2)-H(22)	1,00	C(10)-H(100)	1,00
		C(10)-H(101)	0,90
C(3)-H(31)	0,95		
C(3)-H(32)	0,85		

- Angles de liaisons

C(1)-C(2)-C(3)	116°
C(2)-C(3)-C(4)	110°
C(3)-C(4)-C(5)	111°
C(4)-C(5)-C(6)	111°
C(5)-C(6)-C(7)	114°
C(6)-C(7)-C(8)	114°
C(7)-C(8)-C(9)	114°
C(8)-C(9)-C(10)	110°
C(9)-C(10)-C(11)	114°
O(1)-C(1)-C(2)	119°
O(1)-C(1)-O(2)	124°
O(2)-C(1)-C(2)	117°
O(3)-C(11)-C(10)	124°
O(3)-C(11)-O(4)	122°
O(4)-C(11)-C(10)	114°
C(1)-C(2)-H(21)	99°
H(21)-C(2)-C(3)	97°
C(3)-C(2)-H(32)	107°
H(22)-C(2)-C(1)	104°
H(22)-C(2)-H(21)	135°
C(2)-C(3)-H(31)	110°
H(31)-C(3)-C(4)	107°
C(4)-C(3)-H(32)	103°
H(32)-C(3)-C(2)	104°
H(32)-C(3)-H(31)	123°
C(3)-C(4)-H(41)	107°
H(41)-C(4)-C(5)	99°
C(5)-C(4)-H(42)	99°
H(42)-C(4)-C(3)	103°
H(42)-C(4)-H(41)	135°
C(4)-C(5)-H(51)	105°
C(51)-C(5)-C(6)	112°
C(6)-C(5)-H(52)	100°
H(52)-C(5)-C(4)	112°
H(52)-C(5)-H(51)	117°
C(5)-C(6)-H(61)	97°
H(61)-C(6)-C(7)	103°
C(7)-C(6)-H(62)	105°
H(62)-C(6)-C(5)	110°
H(62)-C(6)-H(61)	127°
C(6)-C(7)-H(71)	110°
H(71)-C(7)-C(8)	104°
C(8)-C(7)-H(72)	109°
H(72)-C(7)-C(6)	98°
H(72)-C(7)-H(71)	122°
C(7)-C(8)-H(81)	99°
H(81)-C(8)-C(9)	95°
C(9)-C(8)-H(82)	104°
H(82)-C(8)-C(7)	102°
H(82)-C(8)-H(81)	136°
C(8)-C(9)-H(91)	105°
H(91)-C(9)-C(10)	117°
C(10)-C(9)-H(92)	101°
H(92)-C(9)-C(8)	100°
H(92)-C(9)-H(91)	121°
C(9)-C(10)-H(101)	110°
H(101)-C(10)-C(11)	100°
C(11)-C(10)-H(102)	95°
H(102)-C(10)-C(9)	104°
H(102)-C(10)-H(101)	135°

- Liaisons hydrogène

O(2)-O(1')	2,687 ± 0,010 Å
O(4)-O(3')	2,668 ± 0,012
O(4)-H(4)	1,00 Å
O(4)-H(4)-O(3')	170°

2-3-3-5 Agitation thermique anisotrope -

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}
C(1)	0,1076	0,0044	0,0023	0,0279
C(2)	0,0853	0,0033	0,0021	0,0212
C(3)	0,0569	0,0045	0,0010	0,0133
C(4)	0,0590	0,0056	0,0010	0,0126
C(5)	0,0645	0,0055	0,0015	0,0153
C(6)	0,0670	0,0054	0,0015	0,0180
C(7)	0,0639	0,0041	0,0011	0,0135
C(8)	0,0871	0,0053	0,0015	0,0208
C(9)	0,0724	0,0033	0,0013	0,0165
C(10)	0,0900	0,0063	0,0017	0,0222
C(11)	0,0603	0,0057	0,0009	0,0102
O(1)	0,0803	0,0113	0,0017	0,0182
O(2)	0,0660	0,0133	0,0013	0,0131
O(3)	0,1260	0,0037	0,0027	0,0322
O(4)	0,1549	0,0026	0,0029	0,0393

2-3-4 ACIDE BRASSYLIQUE -

2-3-4-1 Cristallisation -

Nous avons obtenu de bons cristaux par évaporation à température constante (40°C) d'une solution d'acide brassylique dans un mélange d'acides formique et acétique.

2-3-4-2 Maille et Groupe spatial -

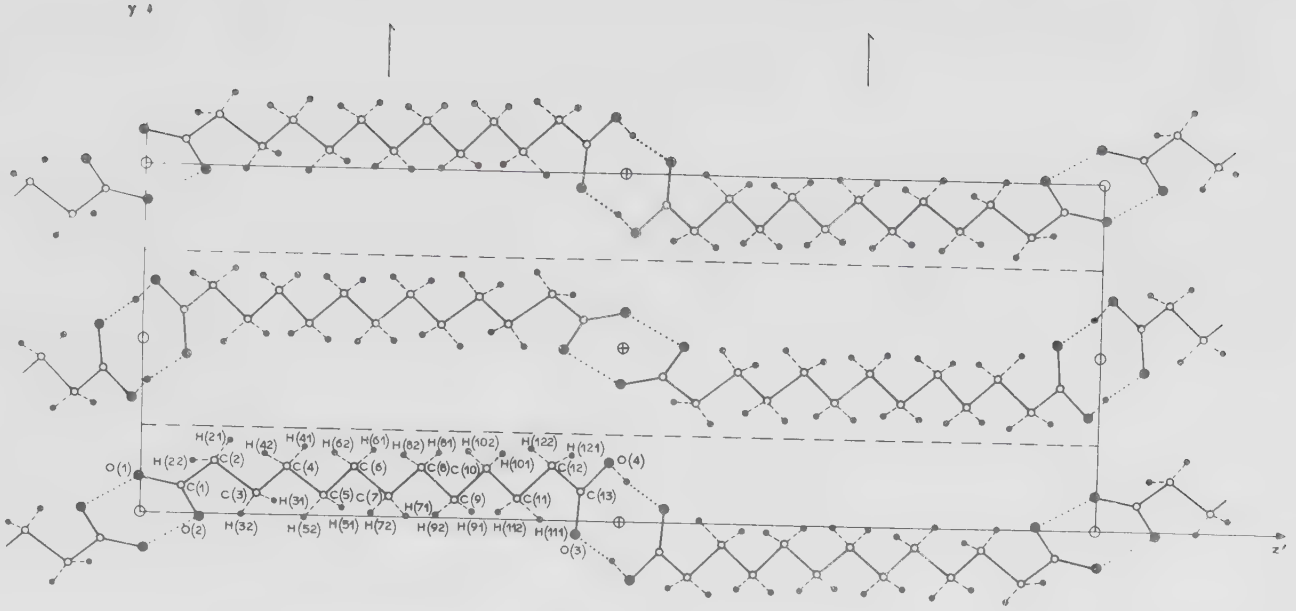
- Paramètres de la maille

  a = 5,60 ± 0,01 Å
  b = 9,50 ± 0,02 β = 135°10'
  c = 37,55 ± 0,06

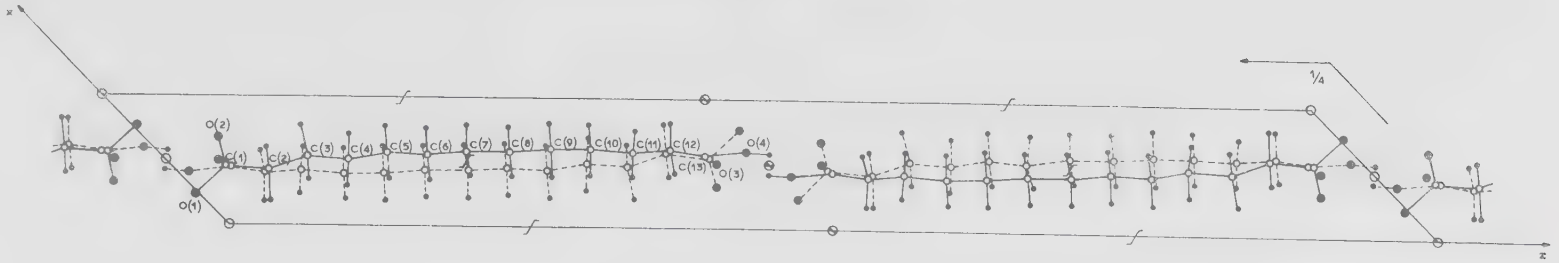
- Groupe spatial : $P2_{1/c}$ avec 4 molécules par maille
- Densité observée : 1,16
- Densité calculée : 1,156

2-3-4-3 Positions atomiques et écart type -

	x/a	σ/a	y/b	σ/b	z/c	σ/c
C(1)	0,4602	0,0012	0,0769	0,0007	0,0432	0,0002
C(2)	0,4355	0,0013	0,1485	0,0006	0,0761	0,0002
C(3)	0,5433	0,0012	0,0579	0,0006	0,1196	0,0002
C(4)	0,5263	0,0012	0,1440	0,0007	0,1519	0,0001
C(5)	0,5700	0,0013	0,0555	0,0007	0,1902	0,0002
C(6)	0,5632	0,0013	0,1434	0,0008	0,2230	0,0002
C(7)	0,5840	0,0012	0,0549	0,0007	0,2592	0,0002
C(8)	0,5818	0,0012	0,1443	0,0007	0,2930	0,0002
C(9)	0,5947	0,0012	0,0569	0,0008	0,3284	0,0002
C(10)	0,5994	0,0012	0,1473	0,0009	0,3623	0,0002
C(11)	0,5880	0,0013	0,0632	0,0009	0,3954	0,0002
C(12)	0,6028	0,0011	0,1564	0,0006	0,4296	0,0002
C(13)	0,5645	0,0010	0,0848	0,0008	0,4611	0,0002
O(1)	0,2451	0,0010	0,1033	0,0006	-0,0028	0,0001
O(2)	0,6964	0,0010	-0,0100	0,0005	0,0630	0,0001
O(3)	0,4948	0,0011	-0,0395	0,0006	0,4563	0,0001
O(4)	0,5979	0,0011	0,1684	0,0006	0,4912	0,0001



a - Projection suivant l'axe 0x



b - Projection suivant l'axe 0y

Figure 18 : ACIDE BRASSYLIQUE : Projections de la structure

	x/a	y/b	z/c
H(21)	0,610	0,210	0,095
H(22)	0,190	0,150	0,055
H(31)	0,780	0,450	0,140
H(32)	0,390	-0,010	0,105
H(41)	0,720	0,200	0,175
H(42)	0,310	0,170	0,130
H(51)	0,790	0,030	0,210
H(52)	0,370	-0,010	0,170
H(61)	0,760	0,200	0,245
H(62)	0,370	0,180	0,205
H(71)	0,790	0,010	0,280
H(72)	0,390	0,010	0,240
H(81)	0,780	0,190	0,315
H(82)	0,390	0,180	0,275
H(91)	0,810	0,020	0,350
H(92)	0,400	0,110	0,310
H(101)	0,810	0,190	0,380
H(102)	0,400	0,200	0,340
H(111)	0,770	-0,010	0,410
H(112)	0,390	0,020	0,370
H(121)	0,820	0,190	0,450
H(122)	0,420	0,210	0,410
H(4)	0,580	0,110	0,510

2-3-4-4 Distances et angles -

- Distances interatomiques

C(1)-C(2)	1,500 ± 0,013 Å	C(5)-H(51)	0,90 Å
C(2)-C(3)	1,541 ± 0,014	C(5)-H(52)	0,95
C(3)-C(4)	1,520 ± 0,013		
C(4)-C(5)	1,528 ± 0,013	C(6)-H(61)	0,90
C(5)-C(6)	1,510 ± 0,013	C(6)-H(62)	0,85
C(6)-C(7)	1,530 ± 0,013		
C(7)-C(8)	1,534 ± 0,014	C(7)-H(71)	0,95
C(8)-C(9)	1,524 ± 0,013	C(7)-H(72)	0,90
C(9)-C(10)	1,520 ± 0,013		
C(10)-C(11)	1,516 ± 0,013	C(8)-H(81)	0,90
C(11)-C(12)	1,512 ± 0,014	C(8)-H(82)	0,85
C(12)-C(13)	1,505 ± 0,014		
		C(9)-H(91)	0,90
C(1)-O(1)	1,243 ± 0,012	C(9)-H(92)	0,90
C(1)-O(2)	1,260 ± 0,011		
C(13)-O(3)	1,216 ± 0,011	C(10)-H(101)	0,90
C(13)-O(4)	1,281 ± 0,012	C(10)-H(102)	0,90
C(2)-H(21)	0,90 Å	C(11)-H(111)	0,95
C(2)-H(22)	0,95	C(11)-H(112)	0,90
C(3)-H(31)	0,95	C(12)-H(121)	0,90
C(3)-H(32)	0,90	C(12)-H(122)	0,85
C(4)-H(41)	0,95		
C(4)-H(42)	0,90		

- Angles de liaisons

C(1)-C(2)-C(3)	115°
C(2)-C(3)-C(4)	110°
C(3)-C(4)-C(5)	113°
C(4)-C(5)-C(6)	112°
C(5)-C(6)-C(7)	113°
C(6)-C(7)-C(8)	113°
C(7)-C(8)-C(9)	113°
C(8)-C(9)-C(10)	112°
C(9)-C(10)-C(11)	114°
C(10)-C(11)-C(12)	112°
C(11)-C(12)-C(13)	117°
O(1)-C(1)-C(2)	119°
O(1)-C(1)-O(2)	122°
O(2)-C(1)-O(2)	119°
O(3)-C(13)-C(12)	122°
O(3)-C(13)-O(4)	124°
O(4)-C(13)-C(12)	113°
C(1)-C(2)-H(21)	103°
H(21)-C(2)-C(3)	100°
C(3)-C(2)-H(22)	100°
H(22)-C(2)-C(1)	99°
H(22)-C(2)-H(21)	140°
C(2)-C(3)-H(31)	104°
H(31)-C(3)-C(4)	106°
C(4)-C(3)-H(32)	108°
H(32)-C(3)-C(2)	106°
H(32)-C(3)-H(31)	123°
C(3)-C(4)-H(41)	109°
H(41)-C(4)-C(5)	100°
C(5)-C(4)-H(42)	104°
H(42)-C(4)-C(3)	104°
H(41)-C(4)-H(41)	126°
C(4)-C(5)-H(51)	100°
H(51)-C(5)-C(6)	107°
C(6)-C(5)-H(52)	105°
H(52)-C(5)-C(4)	107°
H(52)-C(5)-H(51)	126°

C(5)-C(6)-H(61)	104°
H(61)-C(6)-C(7)	106°
C(7)-C(6)-H(62)	103°
H(62)-C(6)-C(5)	107°
H(62)-C(6)-H(61)	124°
C(6)-C(7)-H(71)	102°
H(71)-C(7)-C(8)	111°
C(8)-C(7)-H(72)	103°
H(72)-C(7)-C(6)	105°
H(72)-C(7)-H(71)	122°
C(7)-C(8)-H(81)	102°
H(81)-C(8)-C(9)	108°
C(9)-C(8)-H(82)	101°
H(82)-C(8)-C(7)	108°
H(82)-C(8)-H(81)	125°
C(8)-C(9)-H(91)	101°
H(91)-C(9)-C(10)	105°
C(10)-C(9)-H(92)	105°
H(92)-C(9)-C(8)	105°
H(92)-C(9)-H(91)	128°
C(9)-C(10)-H(101)	101°
H(101)-C(10)-C(11)	109°
C(11)-C(10)-H(102)	105°
H(102)-C(10)-C(9)	106°
H(102)-C(10)-H(101)	122°
C(10)-C(11)-H(111)	115°
H(111)-C(11)-C(12)	104°
C(12)-C(11)-H(112)	106°
H(112)-C(11)-C(10)	107°
H(112)-C(11)-H(111)	112°
C(10)-C(12)-H(121)	101°
H(121)-C(12)-C(13)	108°
C(13)-C(12)-H(122)	102°
H(122)-C(12)-C(11)	107°
H(122)-C(12)-H(121)	123°

- Liaisons hydrogène

O(2)-O(1')	2,655 ± 0,012 Å
O(4)-O(3')	2,665 ± 0,013
O(4)-H(4)	1,00 Å
O(4)-H(4)-O(3')	170°

2-3-3-5 Agitation thermique anisotrope -

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}
C(1)	0,1030	0,0136	0,0012	0,0208
C(2)	0,1165	0,0167	0,0014	0,0225
C(3)	0,1102	0,0146	0,0014	0,0228
C(4)	0,1150	0,0189	0,0014	0,0230
C(5)	0,1147	0,0189	0,0014	0,0246
C(6)	0,1173	0,0173	0,0015	0,0253
C(7)	0,1093	0,0180	0,0013	0,0222
C(8)	0,1130	0,0186	0,0015	0,0242
C(9)	0,1188	0,0192	0,0015	0,0254
C(10)	0,1134	0,0182	0,0015	0,0253
C(11)	0,1127	0,0154	0,0014	0,0238
C(12)	0,0996	0,0189	0,0014	0,0204
C(13)	0,0941	0,0156	0,0013	0,0206
O(1)	0,1173	0,0221	0,0015	0,0227
O(2)	0,1212	0,0243	0,0013	0,0220
O(3)	0,1875	0,0160	0,0023	0,0401
O(4)	0,2049	0,0164	0,0023	0,0416

TROISIEME PARTIE

INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

CHAPITRE PREMIER

RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE CRISTALLINE ET LES PARAMETRES DE LA MAILLE

1-1 DIACIDES PAIRS -

Le mode d'assemblage des molécules étant le même pour les premiers termes de la série des diacides, il est intéressant d'examiner avec attention les variations des paramètres de la maille cristalline en fonction du nombre 2 n de carbones de la molécule. Nous pourrons ainsi prévoir avec une bonne approximation la structure des termes supérieurs.

1-1-1 ETUDE SUR MONOCRISTAL -

Le tableau suivant donne les paramètres cristallins des quatre acides pairs que nous avons étudiés et ceux de l'acide octadécanedioique - C_{18} - déterminés par Caspari en 1928.

	Δa	a	b	c	β	Δβ
C_4 (*)	7,62 Å	-	-	-	-	-
C_6	10,01	2,39 Å	5,15 Å	10,06 Å	136°45'	
C_8	12,58	2,57	5,06	10,12	135°	-1°45'
C_{10}	15,04	2,54	5,00	10,17	133°10'	-1°50'
C_{12}	17,62	2,58	4,93	10,21	132°20'	- 50'
C_{18}	25,10	3x2,47	4,93	9,76	131°10'	-1°10'

Variation du paramètre "a"

La valeur Δa mesurée est égale à $2,5 \pm 0,1$ Å. Il est à remarquer que 2,5 Å représente l'encombrement de la double chaine C-C-C que l'on doit ajouter à un diacide pair pour passer à un terme immédiatement supérieur (Fig. 19).

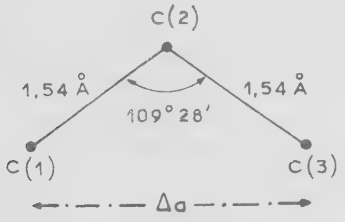


Figure 19 : Encombrement d'un chainon CH_2

Dans tous ces composés, les molécules sont allongées suivant l'axe 0x : l'allongement de la maille reproduit donc fidèlement l'allongement de la chaine.

(*) Dans l'acide succinique, les chaines carbonées sont allongées suivant l'axe 0x, mais la structure de l'acide succinique est différente de celle des autres acides par conséquent les paramètres b c β ne sont pas comparables.

Dans ces conditions, il parait possible d'extrapoler, pour les termes supérieurs, la droite représentant les variations de "a" en fonction du nombre de carbones. Il faudra cependant, s'assurer qu'il n'y a pas de discontinuité cristallographique dans cette série. Malheureusement, il ne nous a pas été possible d'obtenir des cristaux suffisamment bons des termes de la série des diacides situés au delà de C_{12}. Nous avons dû nous contenter de l'interprétation de clichés de poudre.

1-1-2 SPECTRE DE POUDRE -

1-1-2-1 Introduction -

Les clichés de diffraction de poudre des diacides présentent peu de raies, nous pouvons diviser le spectre en deux régions particulièrement intéressantes (Fig. 20).

- Le début du spectre ou apparaissent les raies (h00) dûes aux plans caractérisés par une grande distance réticulaire. Dans le cas de l'acide en C_{46} par exemple, on voit apparaitre toutes les raies jusqu'au septième ordre, ce qui permet d'avoir une bonne précision sur la valeur de asinβ.

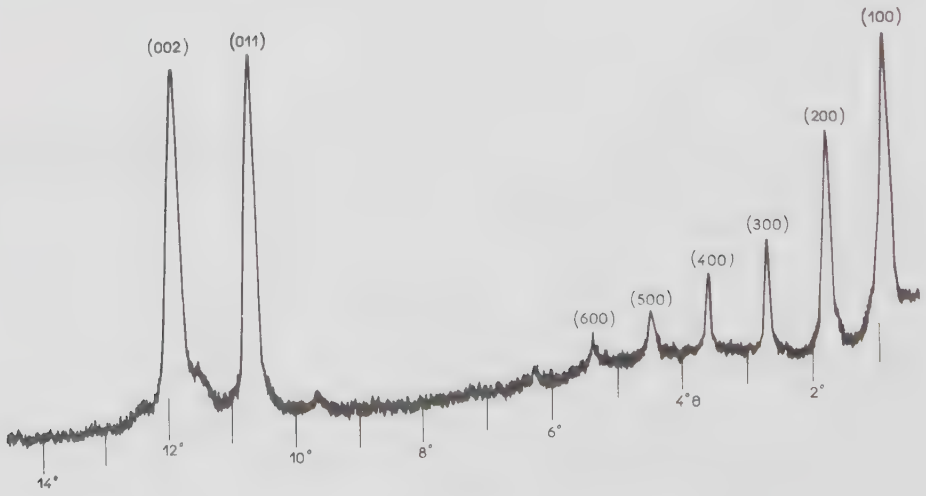


Figure 20 :
Spectre de diffraction du diacide en C_{46}

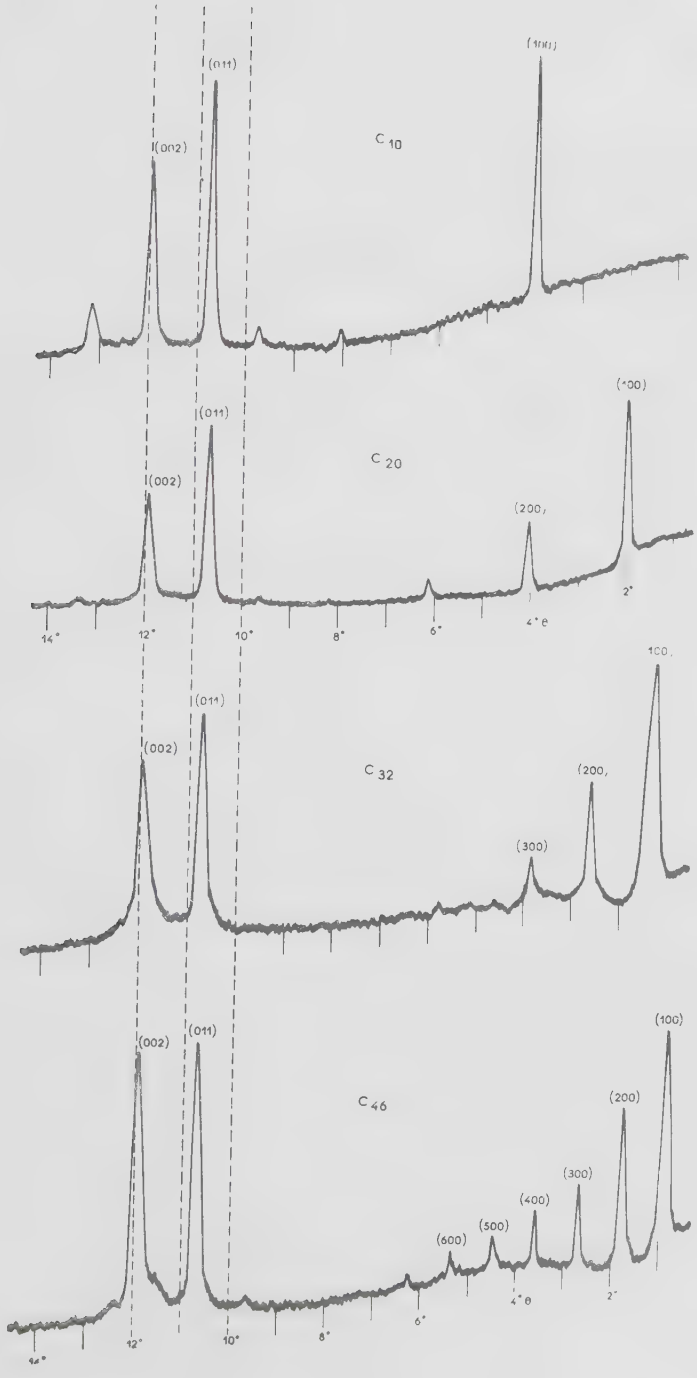


Figure 21 :
Positions des raies (011) et (002) dans les spectres des diacides pairs

- La partie du spectre comprise entre 10 et 15° θ où nous trouvons toujours deux raies intenses (011) et (002). Les distances réticulaires de ces deux plans permettent de calculer b et csinβ. Nous retrouvons ces réflexions sensiblement à la même place sur tous les spectres. La position de ces deux raies constitue donc un témoin de la continuité de la série (Fig. 21).

1-1-2-2 Analyse des spectres -

Pour les différents produits étudiés, nous ne pouvons identifier avec certitude que les réfléxions (h00), (011) et (002) ce qui est insuffisant pour déterminer la maille cristalline monoclinique définie par quatre paramètres a, b, c et l'angle β, mais ce qui permet de calculer asinβ, b et csinβ :

	asinβ	Δasinβ	b	csinβ
C_6	6,85 Å	2,06 Å	5,15 Å	6,89 Å
C_8	8,91	2,07	5,06	7,17
C_{10}	10,98	2,10	5,00	7,43
C_{12}	13,08	2,30	4,95	7,55
C_{14}	15,38	2,00	4,97	7,50
C_{16}	17,38	2x2,13	5,01	7,45
C_{20}	21,65	6x2,11	5,00	7,46
C_{32}	34,3	7x2,17	4,99	7,44
C_{46}	49,5		4,98	7,50

Si nous portons les valeurs de asinβ en fonction du nombre de carbones (Fig. 22), nous constatons que tous les points calculés d'après la maille des monocristaux ou déterminés sur les spectres de poudres, se placent sur une même droite "A" : il y a donc proportionnalité entre asinβ et le nombre de carbones de la molécule.

Puisque nous avons admis que "a" augmente de 2,5 Å, lorsque nous passons d'un diacide à l'autre, nous pouvons calculer la valeur théorique de ce paramètre pour les termes supérieurs de la série. Nous obtenons ainsi des valeurs qui font suite à celles des diacides à chaine plus courte : ce sont les points de la droite "B".

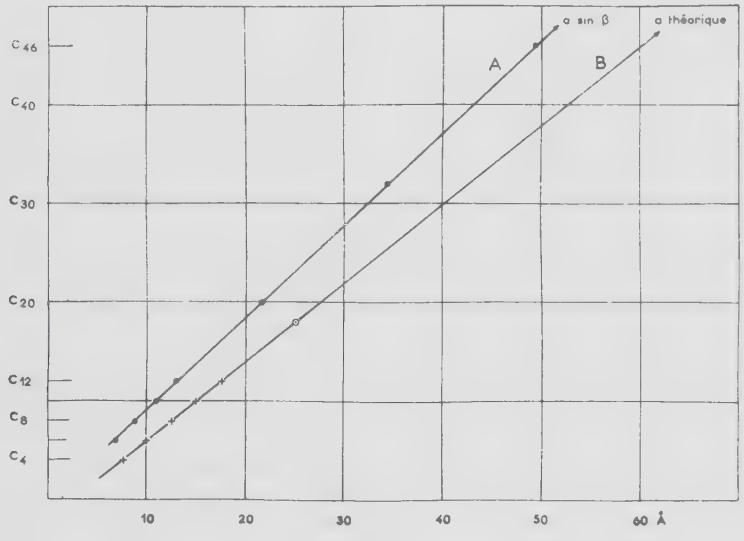


Figure 22 :
Variations de "asinβ" et "a" en fonction du nombre de carbones
+ Valeurs correspondant à nos calculs sur monocristaux
OValeurs de Caspari pour le diacide en C_{18}

Les deux droites A et B divergent. Si notre hypothèse sur l'accroissement du paramètre "a" est exacte, sinβ doit augmenter régulièrement avec le nombre de carbones.

Il reste à voir maintenant si cette variation de sinβ est compatible avec l'autre donnée des diagrammes de poudres : csinβ. La figure 23 montre qu'au delà de C_{14}, la valeur de csinβ reste pratiquement constante, il faut donc que "c" diminue de façon à compenser l'augmentation de sinβ.

A partir de la divergence des deux droites A et B nous pouvons prévoir que la valeur de "c" de l'acide en C_{46} doit être voisine de 9,1 Å. Il est à noter ici que Caspari trouve c = 9,76 Å pour l'acide en C_{18} ce qui tend à confirmer nos résultats.

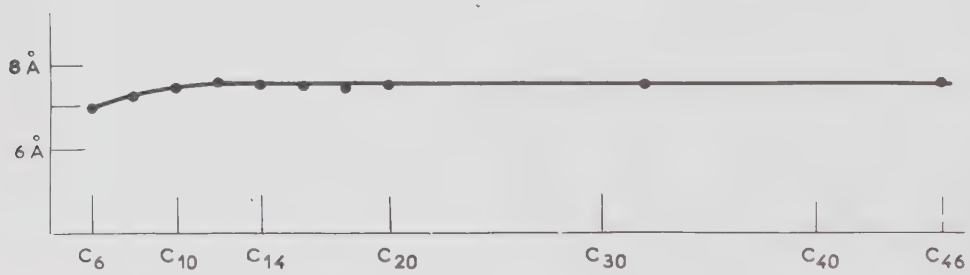


Figure 23 :
Variation de csinβ

1-1-3 CONCLUSION -

L'étude des spectres de diffraction de poudres des acides supérieurs montre qu'il n'y a pas de discontinuité dans la série, nous pouvons alors prévoir les mailles cristallines des acides à longue chaine : (Fig.24).

Par exemple :

	a	b	c	β
C_{14}	20,1 Å	4,98 Å	9,8 Å	130°
C_{16}	22,6	5,00	9,7	129°45'
C_{20}	27,6	5,00	9,5	128°30'
C_{32}	42,6	4,99	9,2	126°
C_{46}	60,2	4,98	9,1	124°30'

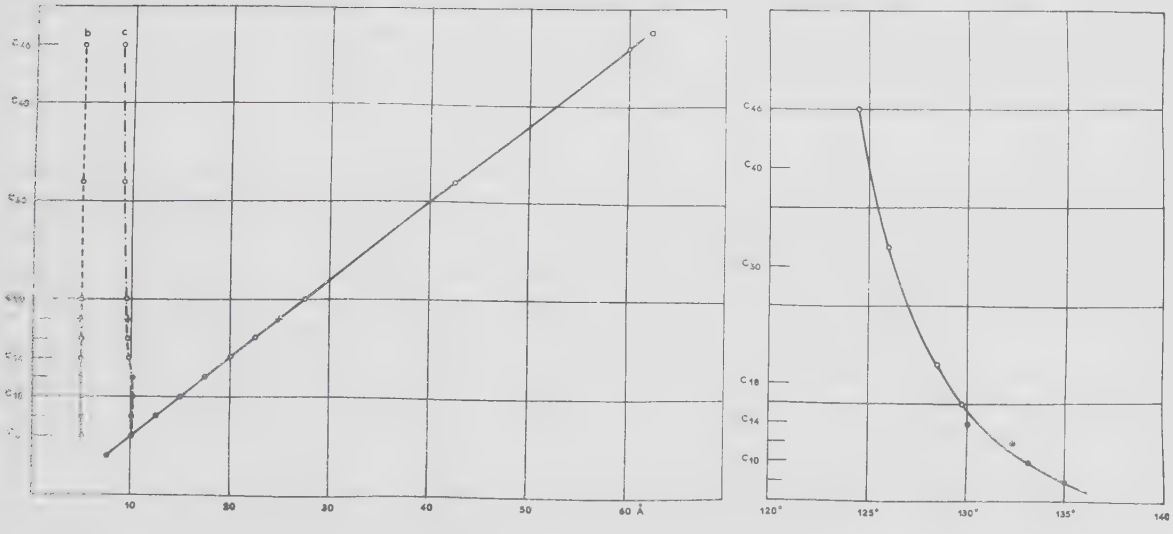


Figure 24 :
Variations des paramètres cristallins des diacides pairs.

Nous pouvons en conclure que, dans les acides supérieurs - jusqu'en C_{46} - l'arrangement des molécules dans la maille doit être identique à celui existant dans les diacides plus simples.

REMARQUE

- L'accroissement régulier du paramètre "a" (ou de asinβ) montre la rigidité des molécules dans le cristal, quelle que soit leur longueur.

Ceci est tout à fait comparable à ce que l'on trouve pour les monoacides, en effet, les paramètres de la maille de l'acide cérotique $C_{23}H_{52}O_2$ (Kitaigorodskii 1955) sont :

$$a = 4,954 \text{ Å}$$
$$b = 9,249 \qquad \beta = 127°19'$$
$$c = 71,18$$

La valeur de c correspond à la longueur totale du dimère de ce monoacide, elle est environ 2 fois celle du monomère du diacide de même rang.

1-2 DIACIDES IMPAIRS -

La maille cristalline des diacides impairs contient quatre molécules allongées suivant l'axe 0z, tandis que celle des diacides pairs ne contient que deux molécules centrosymétriques. Cette différence d'arrangement doit se traduire par un paramètre c deux fois plus grand, et par un accroissement Δc voisin de 5 Å quand on passe d'un acide impair au suivant.

Les paramètres cristallins des quatre diacides impairs étudiés sont rapportés dans le tableau suivant :

	a	b	c	Δc	β
C_7	5,66 Å	9,68 Å	22,33 Å		137°10'
				5,03	
C_9	5,67	9,59	27,36		136°50'
				5,18	
C_{11}	5,61	9,55	32,54		135°55'
				5,01	
C_{13}	5,60	9,50	37,55		135°10'

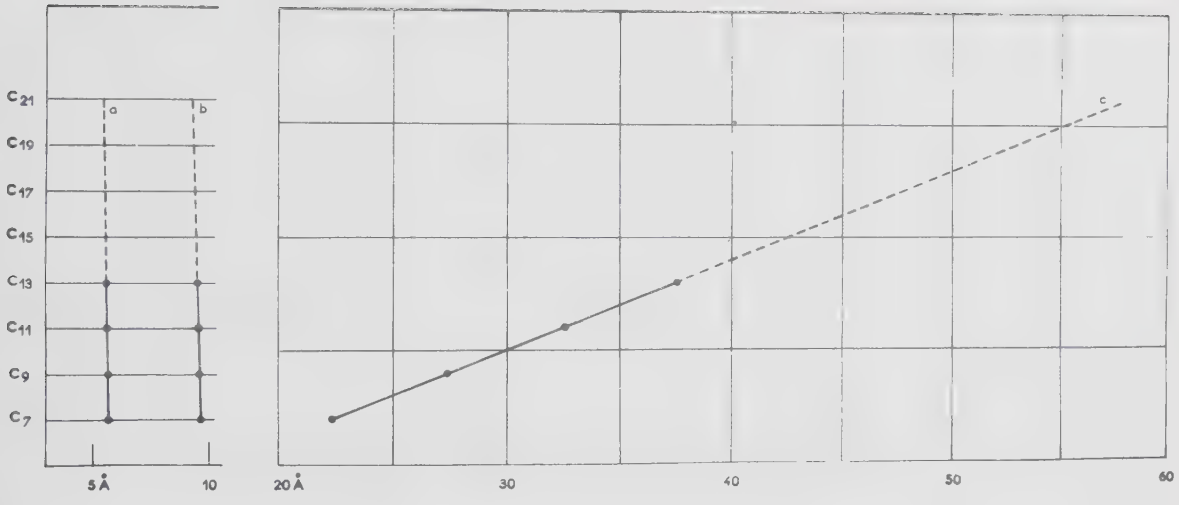


Figure 25 :
Variations des paramètres cristallins des diacides impairs.

Nous remarquons que l'accroissement Δc est égal à $5,1 \pm 0,1$ Å. Nous n'avons pu nous procurer des diacides impairs au delà de l'acide en C_{13}, les composés sont en effet difficiles à synthétiser et à isoler. Par analogie avec les diacides pairs, nous pouvons extrapoler les courbes de variation des paramètres cristallins, mais il sera impossible de le vérifier sur les spectres de poudre.

CONCLUSION

Il ressort de ces constations que :

- Les molécules des diacides, comme celles des monoacides d'ailleurs, jouissent dans le cristal, d'une forte rigidité quelle que soit la longueur de la chaine.

- L'allongement de la maille correspond entièrement à l'allongement des chaines et, de ce fait, est pratiquement indépendant de la longueur des ponts H. On peut donc prévoir que la longueur des liaisons hydrogène varie très peu jusqu'aux termes les plus élevés.

- Les paramètres monocliniques (b, c, β) variant très lentement, nous devons donc penser que, quelle que soit la longueur de la chaine ce sont toujours les mêmes liaisons de Van der Waals qui assurent la cohésion entre les rubans des chaines de molécules polymérisées.

CHAPITRE II

CONFIGURATION MOLECULAIRE

2-1 INFLUENCE DES DENSITES ELECTRONIQUES DES HYDROGENES SUR LA LOCALISATION DES CARBONES -

2-1-1 INTRODUCTION -

Nous avons déjà signalé dans la première partie de notre exposé, l'influence de la contribution des atomes d'hydrogène sur la localisation des carbones. Ce phénomène se reproduisant avec une importance identique pour chaque composé, nous allons l'analyser plus complètement.

Ne pas calculer la contribution des atomes d'hydrogène revient à négliger 13 à 18% de la contribution électronique totale de la molécule, ce qui introduit une erreur supérieure à celle que l'on a pu faire sur la mesure des intensités des facteurs de structure. Ceci doit conduire à des résultats entachés d'une trop grande incertitude, donc à des longueurs de liaisons ne correspondant pas à la réalité.

2-1-2 RESULTATS NUMERIQUES -

Dans le tableau n° 1 , nous avons porté les valeurs des distances et des angles entre les carbones de la chaine, avant et après introduction dans les calculs des contributions des atomes d'hydrogène.

Nous n'avons tenu compte que des atomes de carbone appartenant à un groupement - CH_2 - , car les positions des atomes du radical carboxylique - situés loin des hydrogènes - varient beaucoup moins.

2-1-3 VALIDITE DE NOS OBSERVATIONS -

D'après Cruickshank (1949) une variation dans les longueurs de liaisons, supérieure au triple de la valeur de l'écart type est significative, tandis qu'une différence de 1,6 fois l'écart type ne l'est pas. Pous nos structures, l'écart type pour une liaison C-C est en moyenne égal à 0,014 Å, donc un raccourcissement de 0,042 Å serait effectif, tandis qu'au dessous de 0,022 Å il ne serait pas forcément significatif.

Nous constatons que le déplacement des carbones dû au calcul des contributions des hydrogènes, se fait toujours de façon à diminuer la liaison C-C, et par conséquent, à augmenter l'angle C-C-C. Pour toutes les structures étudiées la liaison C-C diminue en moyenne de 0,023 Å. D'après Cruickshank, cette valeur est à la limite de la signification physique et ne pourrait être considérée comme valable, si toutes les observations n'étaient faites dans le même sens.

REMARQUE -

Dans le cas des diacides impairs, la molécule est parallèle à un plan principal (Fig. 26). De part la position des atomes d'hydrogène, le déplacement des carbones doit être plus sensible dans la direction Oy et présenter une alternance de signe.

	DISTANCES C-C		ANGLES C-C-C	
	Avec les hydrogènes	Sans hydrogène	Avec les hydrogènes	Sans hydrogène
ADIPIQUE C_6	1,507 Å 1,524	1,503 Å 1,539	110°23' 114°43'	108°46' 113°40'
PIMELIQUE C_7	1,529 Å 1,550 1,535 1,530	1,542 Å 1,565 1,541 1,553	117°09' 110°46' 112°09 109°33' 115°02'	115°39' 109°31' 110°53' 107°53' 114°03'
SUBERIQUE C_8	1,503 Å 1,521 1,510	1,523 Å 1,537 1,531	112°57' 111°11' 113°17'	114°37' 113°01' 114°58'
AZELAIQUE C_9	1,526 Å 1,528 1,520 1,529 1,512 1,499	1,549 Å 1,542 1,548 1,544 1,549 1,526	113°51' 110°05' 113°15' 114°05' 114°05' 113°40' 116°45'	113°05' 108°01' 111°53' 111°17' 111°46' 109°20' 114°24'
SEBACIQUE C_{10}	1,535 Å 1,528 1,523 1,531	1,550 Å 1,546 1,541 1,536	112°06' 112°45' 111°11' 114°39'	111°22' 111°10' 109°02' 113°36'
UNDECANEDIOIQUE C_{11}	1,511 Å 1,528 1,542 1,524 1,534 1,520 1,536 1,528	1,522 Å 1,543 1,559 1,551 1,547 1,549 1,543 1,545	116°17' 109°20' 110°50' 111°11' 113°55' 113°55' 114°08' 110°04' 114°16'	114°53' 107°43' 109°33' 109°24' 111°35' 111°26' 112°20' 108°08' 133°05'
DODECANEDIOIQUE C_{12}	1,523 Å 1,522 1,522 1,539 1,541	1,558 Å 1,540 1,561 1,550 1,563	113°49' 112°55' 112°55' 109°41' 113°53'	110°12' 108°55' 109°37' 106°46' 112°00'
BRASSYLIQUE C_{13}	1,541 1,520 1,528 1,510 1,530 1,534 1,524 1,520 1,516 1,512	1,561 1,548 1,549 1,549 1,556 1,559 1,552 1,558 1,556 1,541	115°05' 110°14' 113°18' 112°32' 112°58' 112°58' 113°21' 112°36' 113°45' 112°14' 116°43'	112°38' 107°31' 110°01' 109°02' 109°51' 109°52' 110°13' 109°58' 110°32' 108°06' 112°04'

Tableau 1 :
Distances et angles de la molécule avant et après introduction des atomes d'hydrogène.

Acide en C_{13}	y
C(2)	-0,011 Å
C(3)	0,019
C(4)	-0,017
C(5)	0,022
C(6)	-0,016
C(7)	0,030
C(8)	-0,015
C(9)	0,040
C(10)	-0,021
C(11)	0,027
C(12)	-0,034

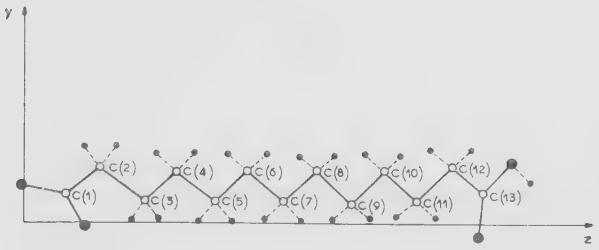


Figure 26 :

Acide brassylique : Position de la molécule dans le plan y0z'.

2-1-4 CONCLUSION -

Dans les structures cristallines de produits organiques en chaine comportant une forte proportion de CH_2, les hydrogènes jouent un rôle important : il est donc difficile de les négliger.

Dans le cas des diacides (molécules ne comportant pas d'atomes lourds) nous avons pu localiser les atomes d'hydrogène et montrer leur influence sur la valeur apparente des liaisons et des angles de la chaine carbonée.

Pour des produits de ce type, il faut inclure dans les calculs la contribution des atomes d'hydrogène avant d'évaluer les distances et les angles caractérisant la molécule.

2-2 AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE -

2-2-1 RAPPELS -

Si les atomes ont une agitation thermique anisotrope, leurs vibrations sont représentées dans l'espace réciproque par un tenseur U_{ij} à 6 composantes :

$$\sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} U_{ij}$$

Dans la direction de vibration $R = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ ayant pour composantes (hA, kB, lC) sur les axes du réseau réciproque, la fonction dissipante (*) aura pour expression :

$$P(R) = \exp\left(-2\pi^2 \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} U_{ij} R_i R_j\right)$$

$$P(R) = \exp\left[-2\pi^2 (U_{11}h^2A^2 + U_{22}k^2B^2 + U_{33}l^2C^2 + 2U_{12}hkAB + 2U_{23}klBC + 2U_{13}hlAC)\right]$$

Un ellipsoide étant défini par 6 coefficients, on représente la fonction dissipante par :

$$P(R) = \exp -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}h^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{23}hl + \beta_{13}hl)$$

avec :

$$\beta_{11} = 2\pi^2 A^2 U_{11} \cdots$$

$$\beta_{12} = 4\pi^2 AB U_{12} \cdots$$

Cette façon d'exprimer β_{ij} en fonction des coefficients d'un tenseur de vibration ne permet pas de situer l'éllipsoide d'agitation dans l'espace réciproque. Nous devons introduire les cosinus directeurs des axes de cet éllipsoide par rapport aux axes du réseau réciproque. Si r est une direction principale de l'éllipsoide, on écrira :

$$B_{11} = \sum_r q_r g_{r1}^2 A^2 \cdots$$

$$B_{12} = \sum_r 2\, q_r g_{r1} g_{r2} AB \cdots$$

(*) Cette fonction est analogue à celle utilisée en physique pour expliquer la transformation de l'image stigmatique en image effective.

Il est difficile de déterminer directement les 6 coefficients caractérisant l'éllipsoide. Aussi, dans un premier stade d'affinement, on suppose qu'un des axes de l'éllipsoide est parallèle à Oy : les produits $g_{r1} \cdot g_{r2}$ et $g_{r2} \cdot g_{r3}$ sont alors nuls : on peut fixer les 4 coefficients β_{11}, β_{22}, β_{33} et β_{13}.

2-2-2 DIACIDES PAIRS -

Ces composés ont une agitation thermique fortement anisotrope, caractérisée par 3 coefficients B suivant les directions principales de l'éllipsoide : Tableau (2).

		B_1 ($Å^2$)	B_2 ($Å^2$)	B_3 ($Å^2$)			B_1 ($Å^2$)	B_2 ($Å^2$)	B_3 ($Å^2$)
C_6	C(1)	6,0	3,0	3,5	C_8	C(1)	5,5	1,5	5,0
	C(2)	7,0	2,0	4,0		C(2)	5,5	1,5	3,5
	C(3)	7,0	2,0	5,0		C(3)	6,0	1,5	2,0
						C(4)	6,5	1,0	3,5
	O(1)	8,5	3,5	5,0					
	O(2)	10,0	4,0	4,5		O(1)	7,5	2,5	4,0
						O(2)	7,5	2,5	4,5
C_{10}	C(1)	8,0	3,5	5,5	C_{12}	C(1)	8,0	2,5	3,0
	C(2)	9,5	3,0	4,5		C(2)	8,0	1,5	4,0
	C(3)	8,0	3,0	4,0		C(3)	8,5	1,5	3,5
	C(4)	8,0	2,0	5,5		C(4)	7,5	1,0	3,5
	C(5)	8,0	3,0	3,5		C(5)	7,5	1,0	4,5
						C(6)	6,5	2,0	3,5
	O(1)	9,5	3,0	5,5		O(1)	8,5	2,2	3,5
	O(2)	9,5	3,0	5,5		O(2)	9,5	2,0	3,0

Tableau 2 :
Amplitudes principales des éllipsoides d'agitation thermique.

Nous avons effectué un changement de référentiel de façon à obtenir une nouvelle valeur des cosinus directeurs par rapport à trois axes trirectangles, directement liés au plan moyen de la molécule. Nous constatons alors que la direction de plus grande agitation est perpendiculaire au plan moyen de la chaine carbonée (Fig.27).

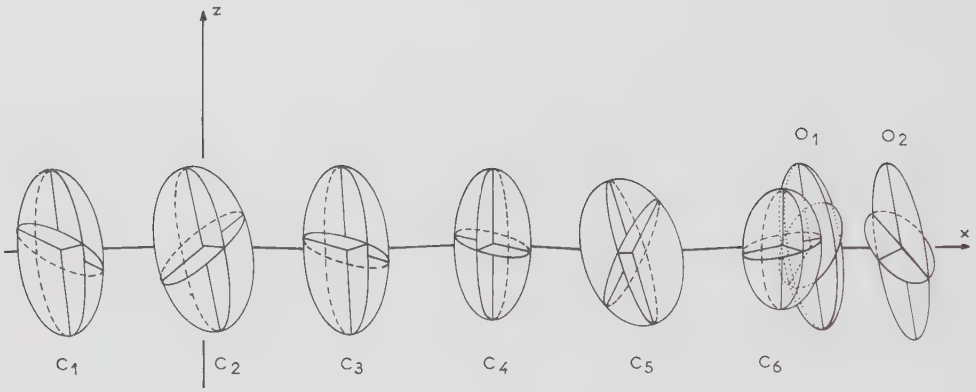


Figure 27 : Acide dodécanedioique : Projection des éllipses principales d'agitation sur un plan perpendiculaire au plan moyen de la molécule.

2-2-2-1 Erreurs de positions atomiques dûes au vibrations thermiques -

Les atomes de carbone et d'oxygène présentent une agitation thermique très prononcée dans la direction perpendiculaire au plan de la molécule.

L'agitation thermique peut être considérée comme la superposition de l'agitation propre des atomes et de l'agitation de la molécule assimilée à un corps rigide. Mais alors, on peut se demander si de longues molécules peuvent être considérées comme des corps rigides, il parait plus probable qu'elles soient soumises à des ondulations ou à des torsions se propageant le long de l'axe longitudinal.

Cependant, dans le cas des acides adipique (C_6) et subérique (C_8) il apparait que l'agitation transverse des atomes d'oxygène est plus intense que celle des carbones. Il se peut que la longueur de ces molécules soit favorable à l'instauration d'un régime stationnaire, dont les noeuds seraient situés vers le milieu des molécules et les ventres au niveau des ponts carboxyliques. Ce phénomène ne se retrouvant pas dans les autres diacides, il ne peut s'agir d'une rotation de la molécule rigide autour de l'axe d'inertie perpendiculaire à l'axe d'allongement et contenu dans le plan de la molécule.

Nous considèrerons donc que l'agitation transverse des atomes est le résultat de la composition d'une translation que nous rapportons aux ondulations parcourant les molécules et d'une libration autour de l'axe longitudinal. Cruickshank (1956) a montré que cette libration, toujours assimilée par le cristallographe à une translation, peut être la cause d'erreurs pour la détermination des longueurs de liaisons. Un raisonnement très schématique le conduit à estimer que l'erreur de position dûe à cette libration est convenablement représentée par :

$$\Delta = r\,(1-\cos\alpha)$$

avec

Δ : erreur de position

r : distance de l'atome à l'axe de libration

α : angle défini par $\sin\alpha \frac{\sigma}{r}$ (σ étant l'écart quadratique dû à la vibration thermique évalué en tant que translation).

Dans notre cas r est très court (0,48 Å), si nous prenons B = 6 $Å^2$, σ est alors égal à 0,25 Å. Si cette valeur de σ était entièrement dûe à la libration, la formule de Cruickshank nous conduirait à admettre une erreur de position de 0,07 Å, ce qui signifierait que la longueur de la liaison C-C est elle aussi trop courte d'environ 0,07 Å.

Nous pensons que la formule approchée de Cruickshank n'est plus valable dans un cas extrême (r très court, σ grand).

Il faut donc admettre que la majeure partie de l'agitation thermique transversale est dûe aux mouvements de translation, malheureusement il nous est impossible de connaître la faible partie dûe aux libra tions. Ceci ne nous permet pas de corriger les valeurs des distances entre les atomes de la molécule, ni les valeurs des angles de valence. Aussi les avons nous donné à l'état brut (1,525 Å et 113° en moyenne), sans apporter cette correction.

2-2-3 DIACIDES IMPAIRS -

Les valeurs des quatre premiers coeffcients β_{ij} sont comparables à ceux des acides pairs (après permutation des valeurs β_{11} et β_{33}), on peut admettre que la direction de plus forte agitation est ici aussi perpendiculaire au plan moyen de la chaine. Nous savons que ce plan est sensiblement parallèle à y0z, ce qui impose à l'éllipsoide d'agitation d'avoir un de ses axes parallèle à l'axe cristallographique 0y. Il est alors mathématiquement impossible de déterminer les deux coefficients β_{12}, et β_{23}, et par suite d'évaluer les directions principales d'agitation thermique.

2-3 CONFIGURATION MOLECULAIRE -

2-3-1 CHAINE CARBONEE -

2-3-1-1 Longueurs et angles de liaisons -

D'une façon générale la valeur moyenne (1,525 Å) des liaisons C-C est plus courte que la liaison théorique de 1,544 Å (voir partie II) ceci entraine un élargissement des angles C-C-C qui sont tous supérieurs à l'angle tétraédrique. Cependant, ces valeurs sont normales pour des produits de ce type (Morrison 1949 a, b, c et Broadley 1959).

2-3-1-2 Planéité de la molécule -

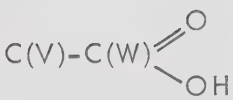
Nous avons déterminé l'équation du plan moyen de la chaine et la distance de chaque atome à ce plan :

	Equation du plan moyen	écart maximum à ce plan
C_6	$0,05\,x + 0,49\,y + 0,87\,z' = 0$	0,06 Å
C_7	$0,72\,x + 0,10\,y + 0,69\,z' - 1,91 = 0$	0,20
C_8	$0,03\,x - 0,55\,y + 0,84\,z' = 0$	0,06
C_9	$0,69\,x + 0,07\,y + 0,69\,z' - 1,86 = 0$	0,18
C_{10}	$0,02\,x + 0,52\,y + 0,85\,z' = 0$	0,09
C_{11}	$0,72\,x + 0,09\,y + 0,69\,z' - 2,07 = 0$	0,26
C_{12}	$0,01\,x + 0,41\,y + 0,91\,z' = 0$	0,09
C_{13}	$0,73\,x + 0,08\,y + 0,68\,z' - 1,58 = 0$	0,23

Les diacides pairs ont un squelette carboné pratiquement plan, tandis que dans les impairs la chaine s'éloigne de la planéité; les atomes de carbone terminaux sont déviés d'un même coté du plan moyen des autres carbones et à 0,3 Å environ.

2-3-2 GROUPEMENT CARBOXYLIQUE -

2-3-2-1 Diacides pairs -



Nous représenterons le groupement terminal par :

	C(V)-C(W)-O	O-C(W)-OH	C(V)-C(W)-OH	Angle autour de C(W)	C(V)-C(W) en Å	C(W)=O en Å	C(W)-OH en Å	O-O" en Å
$C_4^{(x)}$	124°24'	122°13'	113°19'	359°56'	1,484	1,242	1,314	2,66
C_6	121°47'	122°04'	116°07'	359°58'	1,500	1,231	1,291	2,622
C_8	123°13'	121°36'	115°08'	359°57'	1,498	1,227	1,304	2,654
C_{10}	122°14'	122°55'	114°40'	359°44'	1,501	1,230	1,277	2,642
C_{12}	123°18'	122°09'	114°28'	359°55'	1,498	1,244	1,294	2,650
nos valeurs moyennes	122°38'	122°11'	115°06'	359°55'	1,500	1,233	1,293	2,647

Tableau 3 :
Distances et angles du groupement carboxylique des diacides pairs.

a/ - La liaison C(V)-C(W), plus courte que les autres liaisons de la chaine peut être expliquée par l'état d'hybridation sp^2 du carbone terminal. Un état d'hybridation sp^2 est caractérisé par trois orbitales coplanaires dont les directions principales font entre-elles un angle de 120°.

(*) Les données de l'acide succinique proviennent de la publication de Broadley (1959).

La somme des angles de valence autour de C(W) égale à 360°, confirme bien la planéité du groupement; on peut expliquer l'augmentation des angles autour de la liaison C=O par le caractère électronégatif très accusé de cet oxygène.

b/- Hahn en 1948 a relié le caractère de double liaison d'une part à la longueur des liaisons et d'autre part aux valeurs des angles entourant le carbone carboxylique. En nous basant sur ses résultats, nous pouvons évaluer le caractère de double liaison des liaisons C=O en le comparant à celui calculé pour des radicaux semblables.

	Hahn	% C=O	nos résultats
C(W)-OH	1,296 Å	32%	1,293 Å
C(W)=O	1,235 Å	68%	1,233 Å
C(V)-C(W)-OH	113°12'	24%	115°06'
C(V)-C(W)=O	121°18'	76%	122°38'

Nous voyons alors qu'il est possible d'attribuer à la liaison C=O dans les diacides pairs, un caractère de double liaison de 70 à 75% environ. D'ailleurs nous avons pu localiser l'hydrogène de la liaison au voisinage de l'autre atome d'oxygène.

c/ - Pour chaque diacide pair le plan du radical fait un angle (5 à 8°) avec le plan moyen de la chaine carbonée. Il est à noter que, d'une façon générale, l'atome d'oxygène de la double liaison est le plus rapproché de ce plan.

2-3-2-2 Diacides impairs -

Le tableau n°4 contient les résultats pour le groupement initial C(A)-C(B)$\langle^{O(1)}_{O(2)}$, tandis que ceux du groupement terminal C(M)-C(N)$\langle^{O}_{OH}$ sont consignés dans le tableau n°5.

	C(A)-C(B)-O(1)	O(1)-C(B)-C(O)	C(A)-C(B)-O(2)	Angle autour de C(B)	C(A)-C(B) en Å	C(B)-O(1) en Å	C(B)-O(2) en Å	O(1)-O(2') en Å
C_7	119°20'	123°24'	117°13'	359°57'	1,505	1,244	1,263	2,675
C_8	120°36'	120°46'	118°40'	360°02'	1,498	1,255	1,261	2,661
C_{11}	118°50'	124°08'	117°	359°58'	1,514	1,263	1,277	2,687
C_{13}	119°13'	121°56'	118°49'	359°58'	1,500	1,243	1,260	2,655
Moyennes	119°30'	122°33'	117°56'	360°	1,504	1,250	1,265	2,670

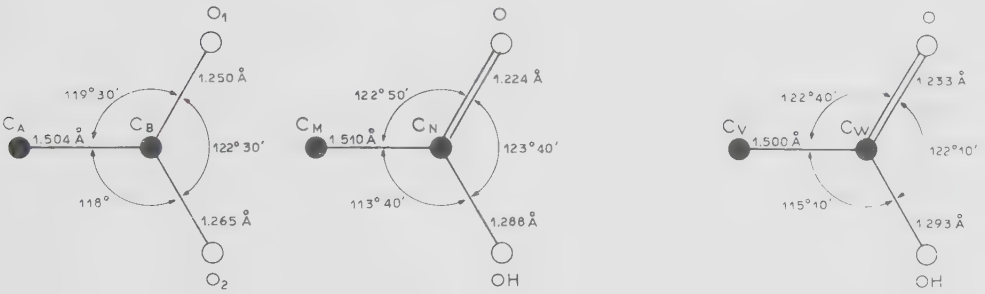
Tableau 4 :
Distances et angles du premier radical des diacides impairs.

	C(M)-C(N)-O	O-C(N)-OH	C(M)-C(N)-OH	Angle autour de C(N)	C(M)-C(N) en Å	C(N)=O en Å	C(N)-OH en Å	O-O'' en Å
C_7	123°22'	123°19'	113°02'	359°43'	1,513	1,254	1,303	2,678
C_9	121°53'	125°03'	113°	359°56'	1,509	1,192	1,283	2,679
C_{11}	123°55'	121°41'	114°22'	359°58'	1,518	1,235	1,284	2,668
C_{13}	122°44'	124°	113°40'	359°54'	1,505	1,216	1,281	2,665
Moyennes	122°51'	123°37'	113°36'	359°53'	1,511	1,224	1,288	2,672

Tableau 5 :
Distances et angles du radical terminal des diacides impairs.

Comme dans les diacides pairs, et pour les mêmes raisons, nous retrouvons une liaison C-C plus courte aux deux extrémités de la molécule.

Les tableaux de résultats montrent de grandes différences entre les deux groupements terminaux, nous allons donc les étudier séparément (Fig. 28).



a b

Figure 28 :
Distances et angles des groupements carboxyliques
a - Diacides impairs
b - Diacides pairs

a/- Groupements C(M)-C(N)(=O)OH

Nous avons ici deux liaisons bien différenciées 1,224 et 1,288 Å faisant apparaitre un caractère de double liaison pour C=O du même ordre que pour les diacides pairs. Les angles de covalence autour du C(N) sont identiques à ceux trouvés dans les groupements carboxyliques des diacides pairs. De plus, nous avons pu localiser l'atome d'hydrogène de la liaison pour les acides pimélique, undécanedioique et brassylique.

b/- Groupement C(A)-C(B)$\begin{matrix} O(1) \\ \diagdown \\ \diagup \\ O(2) \end{matrix}$

Pour ce groupement les valeurs moyennes des deux liaisons C-O sont égales à 1,250 et 1,265 Å (*). De telles valeurs des liaisons carbone-oxygène correspondent à un caractère de double liaison à peu près identique pour les deux liaisons, il sera donc difficile de les séparer. On remarquera que les angles autour du carbone C(B) sont identiques et qu'il n'a pas été possible de localiser l'atome d'hydrogène de la liaison. Ceci laisse supposer une résonance entre les deux radicaux :

	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}
Angle de PM(* *) avec C(2)=O, OH	6°		3°		3°		7°	
Angle de PM avec C(B)<O(1), O(2)		50°		50°		51°		50°
Angle de PM avec C(N)=O, OH		12°		15°		17°		18°
Angle entre C(B)<O(1), O(2) et C(N)=O, OH		60°		65°		66°		67°

Tableau 6 : Angle du plan des groupements avec le plan moyen de la chaine.

(*) On retrouve de telles valeurs dans la L.Arginine dihydrate (Karle 1964), dans la L.lysine monohydrochloride dihydrate (Wright 1962) et dans la β Alanine (Parimala 1965).

(**) Nous désignons par PM le plan moyen de la chaine carbonée.

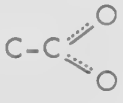
Le plan de ce groupement fait un angle dièdre très important : 50° avec le plan de la chaine carbonée. L'angle dièdre entre le groupement initial et le groupement final étant supérieur à 60° (Tableau n°6).

CONCLUSION -

Nous devons différencier dans les diacides impairs les deux radicaux carboxyliques :

- un radical identique à celui des acides pairs schématisé par

- un radical particulier dans lequel il est impossible de séparer les deux liaisons et que nous écrirons sous forme :

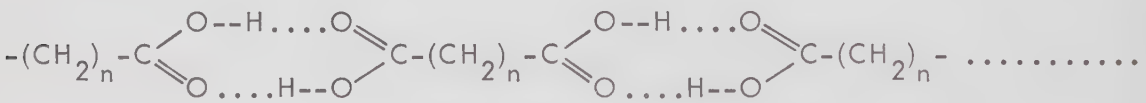


CHAPITRE TROISIEME

COHESION CRISTALLINE

3-1 LIAISONS HYDROGENE -

Les monoacides et les diacides saturés sont un cas typique d'association moléculaire par liaisons hydrogène. Les molécules sont attachées bout à bout pour former des rubans infinis dans le cristal (polymérisation en chaines).



3-1-1 LONGUEUR DE LA LIAISON HYDROGENE -

Fuller (1959) a réuni toutes les données concernant la longueur de la liaison hydrogène de deux groupements carboxyliques. Il constate que les valeurs trouvées se placent dans l'intervalle compris entre 2,55 et 2,70 Å, le maximum de points se localisant entre 2,65 et 2,70 Å. Ces observations sont en bon accord avec nos valeurs (tableaux n° 3, 4 et 5) soit en moyenne 2,654 Å pour les diacides pairs et 2,672 Å pour les impairs. La différence entre ces deux valeurs est égale à 1,8 fois l'écart type sur la liaison. Or, nous constatons toujours une augmentation de la distance quand on passe d'un diacide pair à l'impair suivant. Nous pensons donc que cette augmentation est significative.

3-1-2 LOCALISATION DE L'HYDROGENE DE LA LIAISON -

Nous avons pu déterminer la position de l'hydrogène (*) de la liaison pour les radicaux carboxyliques qui possèdent une double liaison C=O bien différenciée; c'est à dire sur les radicaux des diacides pairs et sur un des deux radicaux des diacides impairs (**). Nous localisons un maximum de densité électronique situé en moyenne à 1,05 Å de l'atome d'oxygène de la simple liaison C-O, de façon que l'angle O-H....O soit voisin de 165°.

	C_4(***)	C_6	C_7	C_8	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	valeur moyenne
O-H (Å)	1,00	1,10	1,10	1,10	1,10	1,00	1,00	1,00	1,05
O-H..O	170°	160°	170°	165°	165°	170°	165°	170°	165°

Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs déterminées par diffraction des neutrons pour d'autres liaisons hydrogène :

	acide oxalique dihydraté	acide phosphorique	N.acétyl glycine	Résorcinol	Pentaérythritol	acide violurique
O-H (Å)	1,06	1,01	1,06	1,02	0,95	1,00
O-H..O	175°	166°	173°	164°	171°	162°
Référence	Garett (1954)	Lopstra (1958)	Peterson (1957)	Bacon (1956)	Goedkopp (1959)	Craven (1964)

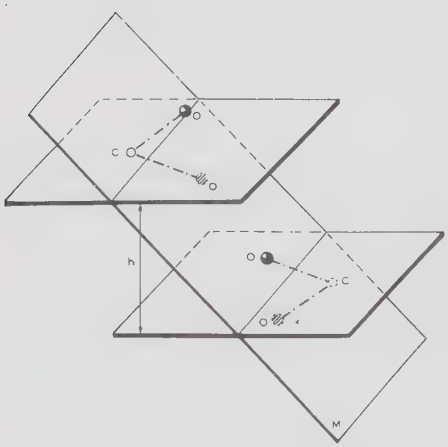
(*) Il est plus exact, dans le cas de diffraction des rayons X de considérer l'électron associé au noyau hydrogène.

(**) Dans le cas où la double liaison n'est pas différenciée, il n'est pas possible de localiser l'hydrogène.

(***) Broadley (1959) a localisé l'hydrogène de la liaison sur un maximum de densité électronique égal à 0,8 $eÅ^{-3}$.

Par diffraction des neutrons on localise le proton de l'atome d'hydrogène, tandis que par diffraction des rayons X on localise une densité électronique. Puisque par les deux méthodes on trouve des résultats concordants, on peut en déduire que l'hydrogène n'est pas protoné et bien qu'il puisse être faiblement ionisé, la liaison hydrogène n'a pas un caractère purement électrostatique.

3-1-3 PONTS CARBOXYLIQUES -



Nous désignons par ponts carboxyliques, l'ensemble de deux groupements assurant la cohésion entre deux molécules.

Les deux radicaux carboxyliques d'un pont sont centrosymétriques, et situés dans deux plans parallèles non rigoureusement confondus (Fig.29).

Figure 29 : Coplanéité et plan moyen d'un "pont carboxylique".

La distance "h" entre deux plans carboxyliques est plus grande pour les radicaux dont les liaisons C-O sont équivalentes (Tableau n° 7).

Cependant, les écarts maximum au plan moyen (M) des 6 atomes du pont restent faibles. Les atomes d'hydrogène de la liaison sont au contraire assez éloignés de ce plan moyen

	"h" pour C-C(=O)-OH	"h" pour C-C(=O)-O
C_6	0,19 Å	
C_7	0,40	0,42 Å
C_8	0,15	
C_9	0,03	0,37
C_{10}	0,17	
C_{11}	0,01	0,30
C_{12}	0,12	
C_{13}	0,03	0,35

Tableau 7 :
Distance "h" entre deux radicaux carboxyliques d'un pont.

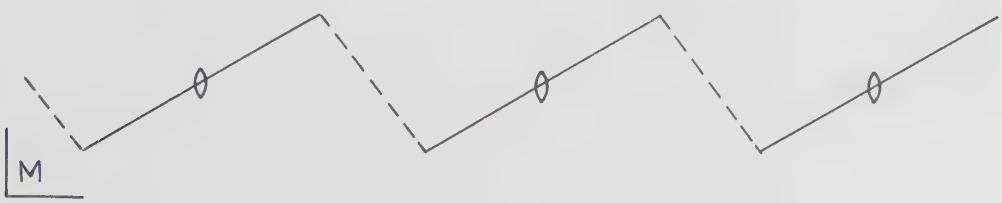
	Radical du type C(=O)-O		Radical du type C(=O)-O
	Ecart des 6 atomes au plan (M)	Distance de H au plan (M)	Ecart des 6 atomes au plan (M)
C_6	0,010 à 0,025 Å	0,15 Å	
C_7	0,030 à 0,040	0,10	0,030 à 0,045 Å
C_8	0,010 à 0,020	0,10	
C_9	<0,002		0,035 à 0,040
C_{10}	0,010 à 0,020	0,10	
C_{11}	<0,003	0,10	0,020 à 0,030
C_{12}	0,010 à 0,015	0,10	
C_{13}	<0,003	0,10	0,030 à 0,045

Tableau 8 :
Ecart au plan moyen des atomes d'un pont carboxylique.

3-2 LIAISONS INTERMOLECULAIRES -

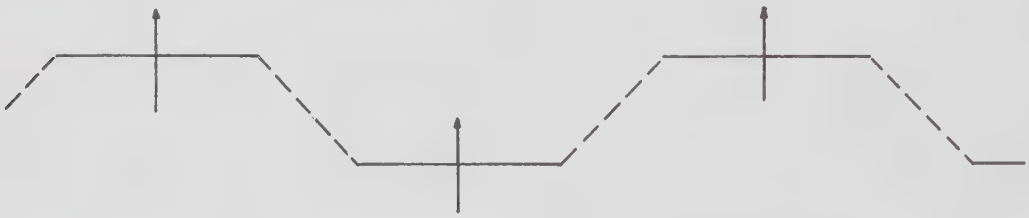
3-2-1 INTRODUCTION -

La symétrie d'une molécule de diacide pair est 2/m; par suite, pour conserver cette symétrie, les alignements polymères parallèles à l'axe 0x doivent être disposés en "dents de scie", c'est ce que l'on observe dans les structures cristallines.



Dans le cristal les interactions entre ces alignements parallèles ne déforment que très peu la molécule; cependant, la légère rotation des groupements carboxyliques fait disparaitre l'axe et le plan de symétrie de la molécule, en conservant le centre.

La symétrie d'une molécule de diacide impair est mm2 avec un axe binaire selon la bissectrice de l'angle C-C-C médian, par suite les alignements doivent prendre une forme en "crans".



Dans le cristal, les interactions entre les alignements parallèles déforment la molécule qui perd toute symétrie : les deux groupements carboxyliques terminaux, sont dissemblables et pivotent autour de la dernière liaison C-C; d'autre part, le plan de la molécule prend une forme légèrement cintrée.

3-2-2 CONSTANCE DE L'ANGLE β DE LA MAILLE -

Les alignements moléculaires se superposent en feuillets plans parallèles à Oy (Fig.31 et 32), la distance moyenne entre ces feuillets augmente sensiblement avec le nombre de carbones pour les diacides pairs et impairs (au moins jusqu'en C_{13}).

	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}
d_{002} (A)	3,45		3,57		3,70		3,77	
d_{100} (A)		3,85		3,87		3,90		3,94

D'un feuillet à l'autre, les alignements situés au même niveau subissent un décalage identique, de telle façon qu'un atome d'oxygène soit toujours en face du quatrième chainon C-C (*) dans les diacides impairs et du troisième dans les pairs (Fig. 30).

Cette constance dans le décalage des molécules montre que les liaisons intermoléculaires les plus importantes ont pour siège les têtes carboxyliques : nous les qualifierons de "liaisons polaires".

3-2-3 LIAISONS DE VAN DER WAALS -

3-2-3-1 Liaisons latérales entre les chaines -

Les structures des diacides impairs et des diacides pairs présentent une différence fondamentale :

- Dans les impairs, les molécules voisines appartenant à deux feuillets différents sont parallèles et au même niveau suivant 0y (Fig. 31).

- Dans les pairs, ces mêmes molécules sont inclinées par rapport à l'axe 0x et les pentes des molécules alternent d'un feuillet à l'autre (Fig.32).

1/ Diacides impairs -

Les liaisons de Van der Waals C(I)....H(V) et les contacts entre hydrogènes H(I)....H(V) forment un lacis à peu près régulier dont les distances moyennes sont les suivantes (Fig. 30).

C(I)....H(V) = 3,50 Å (**)

H(I)....H(V) = 3,10 Å

(*) - Ce chainon C-C est compté à partir du groupement dicarboxylique de la molécule la plus proche du feuillet précédent.

(**) - Les chiffres romains entre paranthèses désignent des molécules voisines.

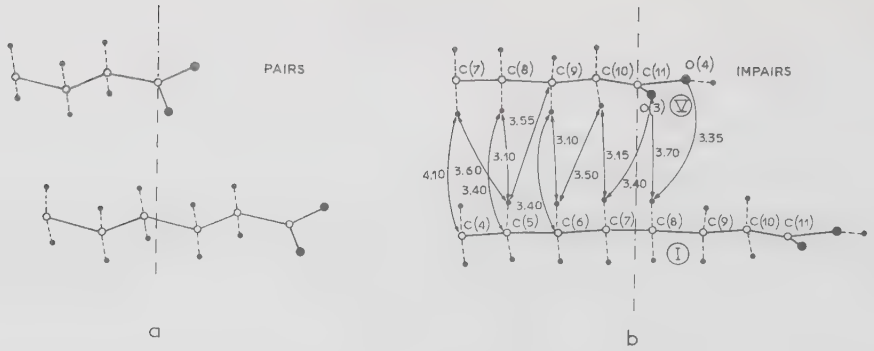


Figure 30 :
Positions relatives des chaines

a - Dans les diacides pairs
b - Dans les diacides impairs

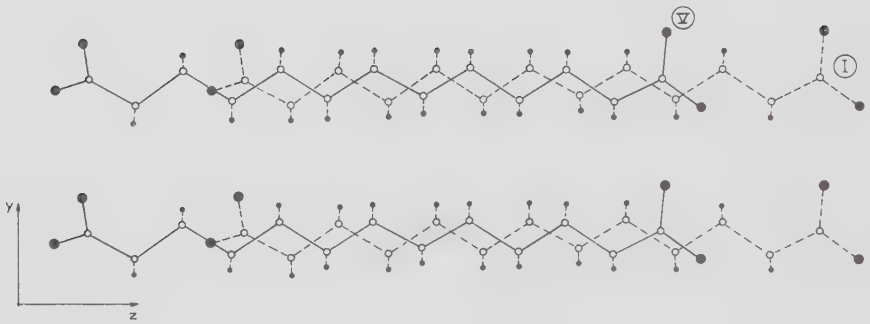


Figure 31 :
Diacides impairs : molécules de deux feuillets voisins.

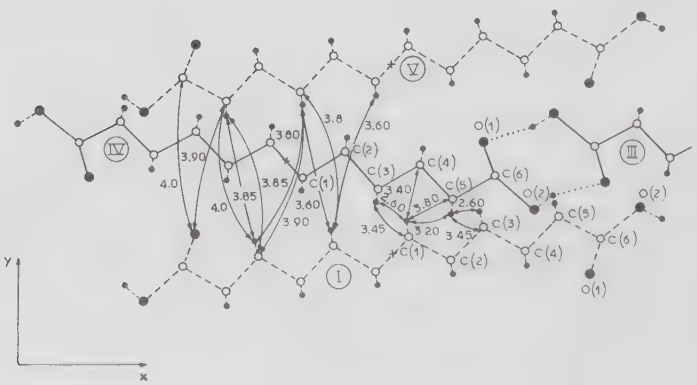


Figure 32 :
Diacides pairs :molécules de deux feuillets voisins.

La faible dimension des liaisons C...H horizontales oblige les molécules situées au même niveau à se placer dans des plans verticaux.

2/ Diacides pairs -

Dans l'arrangement alterné des molécules de 2 feuillets voisins, il ne peut y avoir que peu de liaisons C...H courtes (Fig. 32).

$C(4)_{IV}$ .... $H(1)_I$	= 3,40 Å	$H(1)_I$ .... $H(3)_{IV}$	= 2,60 Å (*)
$C(5)_{IV}$ .... $H(1)_I$	= 3,80 Å	$H(3)_I$ .... $H(5)_{IV}$	= 2,60 Å
$C(3)_I$ .... $H(5)_{IV}$	= 3,45 Å	$H(1)_I$ .... $H(5)_{IV}$	= 3,20 Å

Ces liaisons de Van der Waals, ne peuvent empêcher un pivotement des molécules autour de leur axe longitudinal (l'angle du plan moyen de la chaine (001) est voisin de 25°).

3-2-3-2 Liaisons verticales entre molécules superposées dans un même feuillet -

Pour les deux types de diacides nous trouvons, dans chaque feuillet, deux molécules parallèles (Fig.32 et 35), qui vont être liée par un lacis C...H et H...H. Les valeurs moyennes de ces distances sont:

Diacides pairs	Diacides impairs
C ..... H = 3,85 Å	C ..... H = 3,65 Å
H .....H = 3,70 Å	H ..... H = 3,40 Å

(*) - Ce contact étroit H(I)...H(V) = 2,60 Å correspond à un rayon de Van der Waals pour l'hydrogène : R_H = 1,30 Å. Cette valeur est en bon accord avec celle de Kitaigorodskii (1957) qui donne H...H = 2,65 Å dans les paraffines.

3-2-4 LIAISONS ET PIVOTEMENT DES GROUPEMENTS CARBOXYLIQUES -

3-2-4-1 Diacides pairs -

Les liaisons "polaires" des atomes d'oxygène avec les molécules voisines entrainent un pivotement du groupe carboxylique. Ce pivotement entraine à son tour celui du plan moyen de la chaine carbonée. Les liaisons de Van der Waals sont trop peu nombreuses pour s'opposer à cette rotation.

En fait ce pivotement est régi par la résultante de deux groupes de forces :

- Forces "latérales" liant les molécules voisines de deux feuillets différents (Fig. 33) :

$O(1)_{III} \ldots H(5)_I = 3,20$ Å
$O(1)_{IV} \ldots H(5)_I = 3,20$ Å
$O(1)_{III} \ldots O(2)_I = 3,50$ Å

$O(2)_I \ldots C(6)_{III} = 3,20$ Å
$O(2)_I \ldots C(5)_{III} = 3,50$ Å
$O(2)_I \ldots C(6)_{III} = 3,60$ Å
$O(2)_I \ldots H(4)_{III} = 3,00$ Å

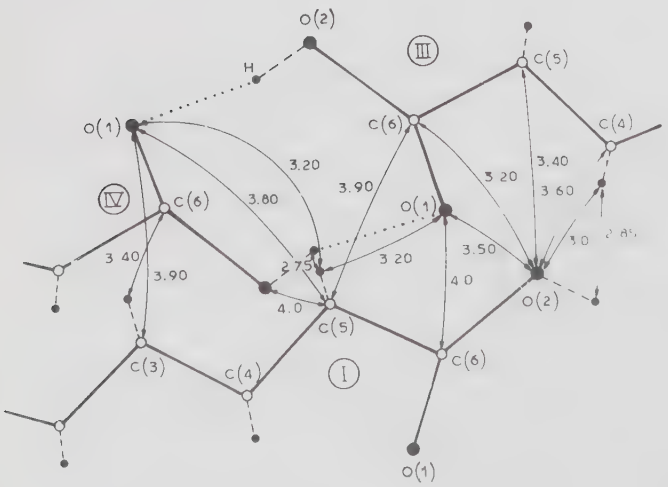


Figure 33 : Diacides pairs : Liaisons latérales

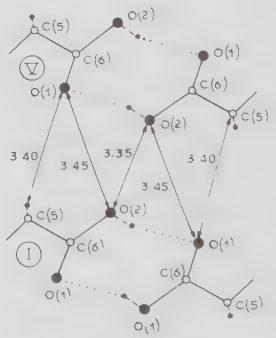


Figure 34 : Diacides pairs : Liaisons verticales

- Forces "verticales" liant les molécules voisines dans le même feuillet (Fig. 34).

$O(2)_I$ .... $O(1)_V$ = 3,45 Å
$O(2)_I$ .... $O(2)_{V'}$ = 3,35 Å
$O(1)_V$ ....$H(5)_I$ = 3,40 Å
$O(2)_{V'}$ .... $O(1)_{I'}$ = 3,45 Å
$O(1)_{I'}$ .... $H(5)_{V'}$ = 3,40 Å

3-2-4-2 Diacides impairs -

Dans ces acides, le pivotement du plan carboxylique ne peut entrainer celui de la chaine, les liaisons de Van der Waals entre ces deux chaines voisines et parallèles étant trop nombreuses. Ainsi, l'angle des groupes carboxyliques avec le plan moyen de la chaine prend une valeur considérable (15° pour l'un des groupes et -50° pour l'autre).

Ce pivotement est ici aussi lié à la résultante des forces latérales et verticales (Fig. 30 et 35).

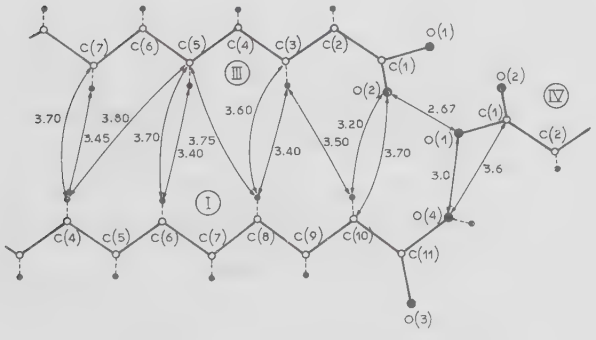


Figure 35 : Diacides impairs : Liaisons verticales

Liaisons latérales :

$O(3)_V$ .... $H(7)_I$ = 3,40 Å
$O(3)_V$ .... $H(8)_I$ = 3,70 Å
$O(4)_V$ .... $H(8)_I$ = 3,35 Å

Liaisons verticales :

$O(1)_{IV}$ ....$O(4)_I$ = 3,00 Å
$O(2)_{III}$ ....$H(10)_I$ = 3,20 Å
$O(2)_{III}$ ....$C(10)_I$ = 3,70 Å
$O(4)_I$ ....$C(1)_{IV}$ = 3,60 Å

Si les groupements carboxyliques ne pivotaient que d'un angle faible, et si, comme dans les diacides pairs, ils pivotaient du même angle : la distance $O(1)_{IV} \ldots O(4)_{I} = 3,0$ Å prendrait une valeur plus faible correspondant à une liaison hydrogène. Les forces de Van der Waals verticales maintenant les deux molécules rapprochées, le groupement $C\begin{matrix}O_1\\O_2\end{matrix}$ doit pivoter pour que ne soit pas altéré le caractère des liaisons hydrogène polymérisant les molécules. Malgré cela le groupement $C\begin{matrix}O_1\\O_2\end{matrix}$ prend un caractère particulier (identité des deux liaisons C-O). On peut se demander si le pivotement (-50°) de ce groupe permet une résonance $C\begin{matrix}\cdots O_1\\\cdots O_2\end{matrix}$ dans le pont carboxylique (résonance qui reste impossible dans le groupe $C\begin{matrix}OH\\=O\end{matrix}$ qui a peu pivoté).

3-2-5 POINTS DE FUSION DES DIACIDES -

Au voisinage de la température de fusion, on est en droit de penser que les liaisons faibles sont rompues avant les liaisons hydrogène. Cette hypothèse est vérifiée par le fait suivant : les liaisons hydrogènes sont à peu près constantes pour tous les diacides, on peut donc dire que le point de fusion des diacides est indépendant de la liaison hydrogène et qu'il sera d'autant plus élevé que les autres liaisons intermoléculaires seront plus fortes ou plus nombreuses.

La figure 36 montre le comportement particulier des points de fusion des diacides (*).

(*) - Bibliographie : Grignard (1947), Parisot (1949), Hunig (1959), Davies (1960).

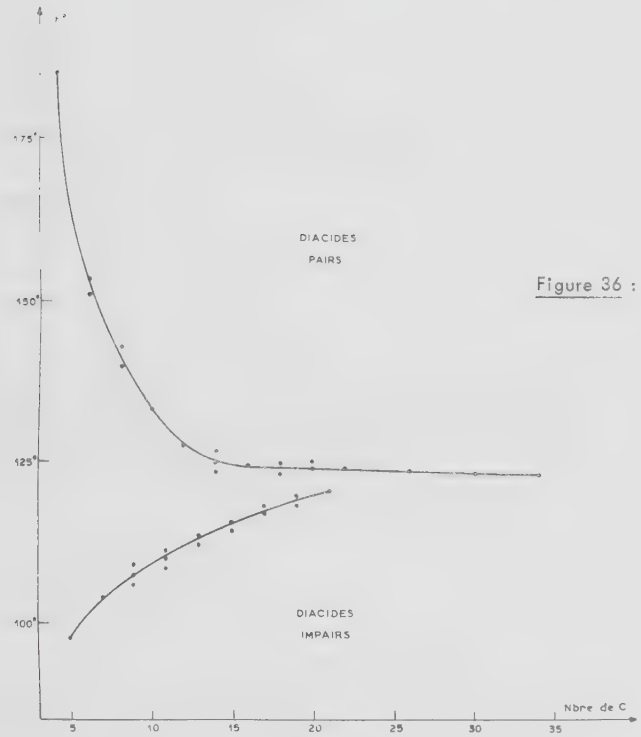


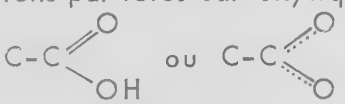
Figure 36 :
Point de fusion des diacides .

3-2-5-1 Le point de fusion d'un diacide pair est plus élevé que celui du diacide impair voisin -

La valeur du point de fusion est directement liée aux forces polaires et de Van der Waals qui s'exercent entre les molécules. L'"alternance" des points de fusion montre que l'énergie mise en jeu par ces forces est plus considérable pour un diacide pair.

Les figures (30, 35 et 33, 34) montrent que les liaisons "polaires" des "têtes carboxyliques" (*) avec les atomes des molécules voisines sont plus étroites et plus nombreuses dans les diacides pairs que dans les impairs, par contre les liaisons de Van der Waals C....(CH) des chaines sont moins nombreuses. La fusion ne doit s'opérer qu'après rupture des forces polaires, les autres ne jouant qu'un rôle secondaire.

(*) - Nous désignerons par têtes carboxyliques l'ensemble :



3-2-5-2 Le point de fusion décroit avec le nombre de carbones dans la série paire, tandis qu'il croit dans la série impaire -

a/ Diacides impairs :

Le point de fusion augmente avec le nombre de carbones. Il en est ainsi pour toutes les séries organiques homogènes : plus la molécule est lourde, plus le point de fusion est élevé. Mais l'allongement de la chaine entraine une diminution du nombre de têtes carboxyliques (liaisons fortes) par unité de volume, qui doit modérer l'accroissement du point de fusion.

b/ Diacides pairs :

Les têtes carboxyliques ont une énergie de liaison plus forte dans les diacides pairs : l'influence que peut avoir leur éloignement progressif doit être plus importante que dans la série précédente.

D'autre part, le nombre de liaisons de Van der Waals C...(HC) par unité de volume est sensiblement constant pour les diacides impairs (molécules parallèles) tandis que pour les pairs les contacts de Van der Waals, très localisés, s'éloignent les uns des autres à mesure que la chaine s'allonge. Les effets d'espacement des forces de Van der Waals et des liaisons polaires des têtes carboxyliques s'ajoutent donc, pour les diacides pairs : c'est peut être l'explication de la décroissance à priori anormale des points de fusion.

CONCLUSIONS GENERALES

Cet essai d'études comparées des structures dans deux séries chimiques homogènes et parallèles devait, à priori, nous apporter des enseignements pouvant échapper à l'attention du cristallographe qui chercherait à tirer des conclusions de l'étude d'une seule structure.

Parmi les résultats obtenus nous citerons les plus caractéristiques :

1.- Les chaines des diacides sont très rigides à l'état cristallin : quelle que soit leur longueur, elles ne manifestent aucune tendance à cesser d'être rectilignes à de très faibles déformations près.

2.- La liaison $\begin{matrix} H_2 & H_2 \\ | & | \\ C & - & C \end{matrix}$ en moyenne égale à 1,525 Å, est inférieure à celle des C-C du diamant (1,544 Å).
Les angles de covalence C-C-C sont supérieurs à 109°28' (valeur théorique des liaisons sp^3 que l'on rencontre dans le diamant).
Les liaisons C-H ont une longueur moyenne de 0,9 ± 0,1 Å et l'angle H-C-H parait toujours supérieur à l'angle tétraédrique. Nous trouvons en effet H-C-H = 125° ± 8°.

3.- L'agitation thermique s'exerce principalement dans une direction perpendiculaire au plan moyen de la chaine carbonée.

4.- Les groupements carboxyliques ($C-C\begin{matrix} =O \\ -OH \end{matrix}$) sont plans et la liaison C-C = 1,50 Å est sensiblement plus courte que celles de la chaine.

Les ponts carboxyliques possèdent une symétrie centrée et sont presque coplanaires. Cependant, dans la série des diacides impairs, l'un des deux ponts (celui qui a d'ailleurs subit un pivotement de 50° environ par rapport au plan de la chaine), présente un caractère anormal : les deux liaisons C-O sont équivalentes et symétriques par rapport au chainon C-C terminal.

5.- Les longueurs O....O des liaisons hydrogène sont constantes dans chacune des deux séries, mais semblent légèrement plus longues dans la série impaire (2,647 et 2,671 Å).

La liaison O-H est égale à 1,0 ± 0,1 Å, mais nous n'avons pu localiser l'atome d'hydrogène dans les ponts carboxyliques anormaux des diacides impairs. Dans tous les autres cas, nous trouvons cet atome en dehors de la droite O....O de façon que l'angle O-H....O soit égal à 165° ± 8°.

Ces résultats relatifs à la série des diacides sont en accord avec ceux fournis par la diffraction neutronique pour d'autres structures. Il est alors sans doute possible d'affirmer, aue le proton est voisin du centre de gravité du nuage électronique de l'hydrogène et que celui-ci est peu ionisé.

6.- Les liaisons intermoléculaires autres que les liaisons hydrogène mobilisent des énergies qui ne sont pas négligeables, et jouent un rôle important dans la cohésion du cristal et le mécanisme de la fusion.

Nous avons cru pouvoir distinguer :

- Les liaisons des têtes carboxyliques du type (OH)...O, (OH)...(OH), O...(HC) et même O...(CH). Ces dernières tendent toujours à lier un groupement carboxylique avec les mêmes carbones de la molécule voisine ceci quelle que soit la longueur de la chaine.

Cette régularité dans la disposition transversale des groupements carboxyliques par rapport aux (CH) de la chaine voisine doit expliquer la valeur constante de l'angle β de la maille.

- Les liaisons du type de Van der Waals (C...(HC), qui relient entre eux les squelettes carbonés des chaines saturés voisines.

Les liaisons relatives aux têtes carboxyliques semblent plus importantes que les liaisons de Van der Waals, cependant, ces dernières contribuent sans doute à accentuer la différence de comportement des deux séries en ce qui concerne le point de fusion.

7.- Enfin nous terminerons par une remarque : si les molécules étaient indépendantes, elles garderaient leur "symétrie inhérente" (Schubnikov) : mm2 pour les impairs, 2/m pour les pairs (ainsi, les symétries inhérentes sont de même degré - 4 - pour les deux molécules). Les liaisons intermoléculaires les déforment en ne laissant plus aucune symétrie dans les molécules de diacides impairs, tandis que la molécule de diacide pair conserve un centre de symétrie (degré de symétrie : 2). On est en droit de se demander si les molécules impaires ne sont pas plus déformables que les paires et si cela ne constitue pas la cause première de la différence des structures de ces deux séries :

- Les molécules paires, plus rigides, pivotent autour de leur axe binaire transversal et autour de leur axe d'allongement pour conserver le maximum de leur symétrie inhérente.
- Les molécules impaires, moins rigides, se déforment davantage et se placent parallèlement les unes aux autres pour contracter le maximum de liaisons de Van der Waals (C...CH) entre les chaines.

BIBLIOGRAPHIE

Bacon, G, E. Curry, N, A. (1956)
Proc.Roy.Soc. (London), A, 235, 552.

Bouzon, C. Hauw, C. Gaultier, J. Clastre, J. (1965)
Bull.Soc.Fr.Miner.Crist. 88,139.

Bridgman, P, W. (1925).
Proc.Am.Acad.Arts.Sciences. 25,31.

Broadley, J, S. Cruickshank, D, W, J. Morrison, J, D. Robertson, J, M. Searer, F, R, S. et H, M, M. (1959)
Proc.Roy.Soc. 251, 441.

Caspari, W, A. (1928)
J.Chem.Soc.London, 3235.

Clastre, J. Gay, R. Housty, J. Romain, P. (1956)
Bull.Soc.Fr.Miner.Crist. 79,301.

Cock, E, G. Dougil, M, M, W. Jeffrey, G, A. (1952)
J.Chem.Soc. G.B. 12,4854.

Craven, B, M. Takei, W, J. (1964)
Acta.Cryst. 17,415.

Cruickshank, D, W, J. (1956)
Acta.Cryst. 9,757.

Davies, M. Thomas, G, H. (1960).
Trans.Faraday Soc. 56,185.

Dupré La Tour, F. (1931)
C.R.Acad.Sc. Paris, 193, 180.

Dupré La Tour, F. (1932)
C.R.Acad.Sc. Paris, 622,3.

Dupré La Tour, F. (1932)
C.R.Acad.Sc.Paris. 18,199.

Eller, G. Von (1955)
Thèse Paris.

Fuller, W. (1959)
J.Phys.Chem. 63,1705.

Garett, B, S. (1945)
Oak Ridge Natl.Lab. Oak Ridge, Tenn. 1745.

Gay, R (1954)
Bull.Soc.Fr.Miner.Crist. 77,1330.

Gillavry, Mac, C, H. (1941)
Rew.Trav.Chem. 60,605.

Gillavry, Mac, C, H. Hoogshagen, G. Sixma, F, L, J. (1948)
Rew.Trav.Chem. 67,869.

Goedkoop, J, A. Gillavry, Mac, C, H. (1950)
Amer.Cryst.Assoc. 10-12, 20.

Goedkoop, J, A. Gillavry, Mac, C, H.(1957)
Acta. Cryst. 10,125.

Goedkoop, J, A. Loopstra, B, D. (1959).
Ned.Tijdschr.Naturk. 25,29.

Grignard, V. (1947)
Tome X. Traité de Chimie Organique.

Hahn, T. (1957)
Z.Kristallog. 109,5, 438.

Hendricks, S. (1935)
Z.Kristallog. 91,48.

Housty, J. Hospital, M. (1965)
Acta.Cryst. 18,693.

Housty, J. Hospital, M. (1965)
Acta. Cryst. 18,753.

Hunig, S. Lucke, E. (1959)
Chem. Ber. 92,652.

Karle, I, L. Karle, J. (1964)
Acta. Cryst. 17,835.

Kay, M, I. Katz, L. (1958)
Joint.Establ.Nuclear Energy Research.Publs.n°15.

Kitaigorodskii, A, I. (1955)
Organic chemical cristallography.

Kitaigorodskii, A, I. (1957)
Kristallografija. 2,646.

Morrison, J, D. Robertson, J, M. (1949)
J. Chem.Soc. G.B. 4,980.

Morrison, J, D. Robertson, J, M. (1949)
J. Chem.Soc. G.B. 4,987.

Morrison, J, D. Robertson, J, M. (1949)
J. Chem.Soc. G.B. 4,993.

Parimala, J. Paint, L, L, M. (1965)
Acta. Cryst. 18, 806.

Parisot, A. (1949)
Constantes et données des corps purs (Dunod).

Peterson, S, W. Levy, H, A. Schomaker, V. (1957)
Oak Ridge Natl.Lab.Oak Ridge. Tenn. n° 2386, 132.

Rieck, G, D. (1944)
Rec.Trav.Chim. 63,4.

Vainstein, B, K. Lobachev, A, N. Staseva, M, M. (1958)
Kristallografija 3,452.

Verweel, H, J. Gillavry Mac, C, H. (1938)
Nature. 142, 161

Wright, D, A. (1962)
Acta. Cryst. 15,62.

Yardley, K. (1924)
Proc.Roy.Soc. London. 105 A, 451.

DEUXIEME THESE

Travaux de Perutz sur l'hémoglobine

Vu et approuvé
Bordeaux, le décembre 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences
R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le décembre 1965
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux
J. BABIN